



**Duarte Ananias
Marques**

**Sólidos microporosos zeolíticos como precursores
de novos materiais luminescentes**



**Duarte Ananias
Marques**

**Sólidos microporosos zeolíticos como precursores
de novos materiais luminescentes**

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Doutor em Química, realizada sob a orientação científica do Doutor João Carlos Matias Celestino Gomes da Rocha, Professor Catedrático do Departamento de Química da Universidade de Aveiro e do Doutor Luís António Ferreira Martins Dias Carlos, Professor Associado com agregação do Departamento de Física da Universidade de Aveiro.

o júri

presidente

Doutor António José Venâncio Ferrer Correia

Professor Catedrático do Departamento de Química da Universidade de Aveiro

Doutor Carlos Frederico de Gusmão Campos de Geraldès

Professor Catedrático da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra

Doutor José Manuel Gaspar Martinho

Professor Catedrático do Instituto Superior Técnico da Universidade Técnica de Lisboa

Doutor João Carlos Matias Celestino Gomes da Rocha

Professor Catedrático do Departamento de Química da Universidade de Aveiro

Doutor Luís António Ferreira Martins Dias Carlos

Professor Associado com Agregação do Departamento de Física da Universidade de Aveiro

Doutor Artur Jorge de Faria Ferreira

Equiparado a Professor Adjunto da Escola Superior de Tecnologia e Gestão de Águeda

agradecimentos

Desejo expressar os meus sinceros agradecimento e reconhecimento ao Professor Doutor João Rocha pela orientação desta tese, pelos seus valiosos ensinamentos, orientação científica, apoio constante que me dispensou ao longo da realização deste trabalho e a boa disposição com que sempre me brindou.

Ao Professor Doutor Luís Carlos gostava de agradecer a orientação científica, os ensinamentos, o apoio e a disponibilidade dispensados ao longo da realização deste trabalho.

Gostaria de agradecer o contributo fundamental do Professor Doutor Artur Ferreira na resolução das estruturas dos materiais AV-9 e AV-20, assim como na realização do refinamento de Rietveld dos materiais $\text{Na}_3\text{MSi}_3\text{O}_9$, AV-9, AV-20 e La-AV-22 Ao Doutor Filipe Paz agradeço o registo dos dados de raios-X de cristal único do material Eu-AV-21 e a resolução da sua estrutura. Às Doutoras Cláudia Morais e Marta Lopes agradeço a realização das medidas de ^{23}Na MQ MAS-FAM II. Também agradeço ao Doutor José Paulo Rainho a realização das medidas de excitação do Er^{3+} e de emissão de Er^{3+} à temperatura do hélio líquido.

A todos os meus colegas da Química, nomeadamente, Paula Brandão, Paula Ferreira, Lin, Anabela, Marta, Cláudia, João Madureira, Luísa Paula, José Pedro, Marya, Luís, Bárbara, Márcia, Isabel agradeço a amizade e a ajuda sempre dispensada. De igual modo gostaria de agradecer à Dr^a Celeste Azevedo e Dr^a Paula Esculcas.

A todos os meus colegas da Física, nomeadamente, António, Rute, Sérgio, Luís Rino e Rosário agradeço a amizade e a ajuda sempre dispensada.

Gostaria também de agradecer a todo o pessoal técnico, nomeadamente, Doutor Jorge Soares, Doutora Rosário Soares, Doutor Augusto Lopes, Sr. Morais, Sr. Januário, Sr. Reis, Sr. Ivo, Sr. Miguel e Sr. Júlio Gonçalves pela ajuda dispensada.

Aos colegas Sandra, Renata, Paulo, Mafalda, Rui e Sofia agradeço a amizade e companhia.

Ao Departamento de Química e ao Departamento de Física da Universidade de Aveiro pelas condições disponibilizadas durante a realização deste trabalho.

À Fundação para a Ciência e a Tecnologia agradeço a bolsa de doutoramento (PRAXIS XXI/BD/21233/99).

Dedico esta tese à memória do meu pai
e à minha mãe.

resumo

Esta tese tem como principal objectivo a síntese e a caracterização estrutural e óptica de novos silicatos cristalinos, microporosos e densos, de terras raras.

As técnicas de caracterização utilizadas foram a difracção de raios-X de pó (e de mono-cristal), a microscopia electrónica de varrimento, a análise térmica, as isotérmicas de adsorção, a análise elementar, e as espectroscopias de luminescência, ressonância magnética nuclear, Raman, infravermelho e reflectância difusa de ultravioleta-visível. Os silicatos de terras raras cristalinos foram obtidos por síntese hidrotérmica em condições de temperatura e pressão moderadas.

As estruturas dos materiais microporosos AV-9, $(K_1Na_2)LnSi_8O_{19} \cdot 5H_2O$, AV-20, $Na_{1.08}K_{0.5}Ln_{1.14}Si_3O_{8.5} \cdot 1.78H_2O$, e AV-21, $Na_3(LnSi_6O_{15}) \cdot 2H_2O$, estão relacionadas com as estruturas dos minerais montregianite, $(K_2Na_4)Y_2Si_{16}O_{38} \cdot 10H_2O$, tobermorite, $Ca_4Si_6O_{17} \cdot 5H_2O$, e sazhinite, $Na_2(CeSi_6O_{14})(OH) \cdot nH_2O$, respectivamente. As estruturas dos materiais AV-9 e AV-20 foram resolvidas por métodos *ab initio* a partir dos dados de difracção de raios-X de pó em conjunto com informação fornecida pelas espectroscopias de luminescência e de ressonância magnética nuclear. A estrutura dos materiais AV-21 foi determinada por difracção de raios-X de mono-cristal. Os materiais AV-9, AV-20 e AV-21 combinam microporosidade com interessantes propriedades de luminescência, no visível e no infravermelho, as quais podem ser ajustadas por inserção de um segundo tipo de lantanídeo na estrutura. O Tb-AV-9 é um bom luminóforo de raios-X. Todos estes materiais poderão ser utilizados como precursores de materiais vítreos luminescentes com potencial aplicação, nomeadamente, em fibras ópticas.

Os silicatos de terras raras densos estudados, $Na_3RESi_3O_9$, são isoestruturais do composto $Na_3YSi_3O_9$, apresentando propriedades de luminescência únicas. Os sólidos contendo Tb^{3+} são luminóforos de raios-X eficientes, com potencial para serem usados em dispositivos de detecção de raios-X. Os materiais contendo Tm^{3+} emitem no azul, com uma excelente cromaticidade, e no infravermelho. A introdução simultânea de três tipos de lantanídeos distintos na estrutura resulta na emissão de luz branca composta pelas emissões de azul (Tm^{3+}), verde (Tb^{3+}) e vermelho (Eu^{3+}). Os materiais contendo Y/Er e Yb/Er fotoluminescem no infravermelho, mesmo à temperatura ambiente, apresentado um enorme potencial para serem aplicados em dispositivos para optoelectrónica.

abstract

This thesis reports the synthesis, structural characterisation and luminescence properties of new crystalline, dense and microporous (zeolite-like), rare-earth silicates.

These materials have been characterized by powder and single crystal X-ray diffraction, scanning electron microscopy, thermal analysis, adsorption isotherms, elemental analysis, optical spectroscopy, nuclear magnetic resonance, infrared, Raman and UV-vis diffuse reflectance spectroscopies. The crystalline rare-earth silicates were obtained through hydrothermal synthesis, at moderate temperatures and pressures.

The compounds AV-9, $(K_1Na_2)LnSi_8O_{19} \cdot 5H_2O$, AV-20, $Na_{1.08}K_{0.5}Ln_{1.14}Si_3O_{8.5} \cdot 1.78H_2O$, and AV-21, $Na_3(LnSi_6O_{15}) \cdot 2H_2O$, are microporous lanthanide silicates with structures related with the structures of minerals montregianite, $(K_2Na_4)Y_2Si_{16}O_{38} \cdot 10H_2O$, tobermorite, $Ca_4Si_6O_{17} \cdot 5H_2O$, and sazhinite, $Na_2(CeSi_6O_{14})(OH) \cdot nH_2O$, respectively. The structures of AV-9 and AV-20 have been solved, by *ab initio* methods, from powder X-ray diffraction methods, in tandem with photoluminescence and nuclear magnetic resonance spectroscopy data. The structure of AV-21 was solved from single crystal X-ray diffraction. All these materials combine microporosity with luminescence properties, which may be fine-tuned by the introduction of other rare-earth elements in the framework. Tb-AV-9 is a good X-ray phosphor. These solids may be used as precursors for luminescent glasses with potential applications in fiberoptics.

Dense rare-earth silicates, $Na_3RESi_3O_9$, isostructural with $Na_3YSi_3O_9$ have also been prepared and exhibit unique optical properties. Tb^{3+} -containing materials are efficient X-ray phosphors, with potential applications in X-ray detection. Tm^{3+} compounds emit in the blue, with excellent chromaticity, and have a tuneable infrared emission. The simultaneous inclusion of three distinct types of rare-earth ions (Tm^{3+} for blue, Tb^{3+} for green, and Eu^{3+} for red) a white phosphor has been obtained. Mixed Y/Er and Yb/Er materials present efficient infrared luminescence at room temperature and are very promising materials for optoelectronic devices.

Índice

Capítulo 1 – Introdução

1.1 – Introdução	1
1.2 – Zeólitos	2
1.3 – Peneiros moleculares	4
1.4 – Metalossilicatos microporosos.....	7
1.5 – Materiais microporosos contendo terras raras.....	13
1.6 – Bibliografia	16

Capítulo 2 – Íões Lantanídeos

2.1 – Introdução	25
2.2 – Estrutura electrónica e níveis de energia.....	27
2.3 – Transições $4f^n \rightarrow 4f^n$ e $4f^n \rightarrow 4f^{n-1}5d$	35
2.4 – Leis de decaimento e tempos de vida.....	38
2.5 – Transferência de energia	40
2.6 – Propriedades magnéticas.....	41
2.7 – Aplicações.....	42
2.8 – Bibliografia	48

Capítulo 3 – Técnicas experimentais

3.1 – Introdução	51
3.2 – Luminescência	52
3.2.1 – Fontes de excitação	53
3.2.2 – Elementos dispersores de luz	54
3.2.3 – Detectores.....	57
3.2.4 – Condições experimentais.....	59
3.3 – Outras técnicas utilizadas	64

3.3.1 – Espectroscopia de ressonância magnética nuclear	64
3.3.2 – Difrakção de raios-X	64
3.3.3 – Espectroscopia de Raman.....	64
3.3.4 – Espectroscopia de infravermelho	65
3.3.5 – Reflectância difusa de UV-vis.....	65
3.3.6 – Microscopia electrónica de varrimento/ Espectrometria de energia dispersiva	65
3.3.7 – Análise elementar	66
3.3.8 – Análise termogravimétrica	66
3.3.9 – Medidas de adsorção	66
3.4 – Bibliografia	67

Capítulo 4 – Silicatos de Lantanídeos Microporosos com Estrutura Semelhante à do Mineral Montregianite

4.1 – Introdução	69
4.2 – Síntese e preparação das amostras	70
4.3 – Caracterização estrutural	72
4.4 – Luminescência	84
4.4.1 – Emissão do Eu^{3+} e do Tb^{3+} no visível.....	84
4.4.2 – Emissão do Nd^{3+} e do Er^{3+} no infravermelho	96
4.5 – Conclusões	101
4.6 – Bibliografia	102

Capítulo 5 – Silicatos de Lantanídeos Microporosos com Estrutura Semelhante à do Mineral Tobermorite

5.1 – Introdução	105
5.2 – Síntese	107
5.3 – Caracterização estrutural	108
5.4 – Fotoluminescência	119
5.5 – Conclusões	127
5.6 – Bibliografia	129

Capítulo 6 – Silicatos de Lantanídeos Microporosos com Estrutura Semelhante à do Mineral Sazhinite

6.1 – Introdução	131
6.2 – Síntese	132
6.3 – Caracterização estrutural.....	133
6.4 – Fotoluminescência	145
6.5 – Conclusões	148
6.6 – Bibliografia	150

Capítulo 7 – Síntese, Caracterização Estrutural e Estudos de Luminescência do Sistema $\text{Na}_3\text{MSi}_3\text{O}_9$ ($\text{M}=\text{Y}, \text{Eu}, \text{Tb}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}$)

7.1 – Introdução	151
7.2 – Estrutura de $\text{Na}_3\text{YSi}_3\text{O}_9$	153
7.3 – Síntese de $\text{Na}_3\text{MSi}_3\text{O}_9$	154
7.4 – Caracterização estrutural.....	156
7.4.1 – Difração de raios-X de pós	156
7.4.2 – Microscopia electrónica de varrimento	158
7.4.3 – Espectroscopia de RMN de ^{29}Si e ^{23}Na	159
7.5 – Luminescência no visível.....	161
7.5.1 – Emissão de $\text{Na}_3\text{Y}_{1-a}\text{Tm}_a\text{Si}_3\text{O}_9$ no azul	161
7.5.2 – Emissão de $\text{Na}_3\text{Y}_{1-a}\text{Tb}_a\text{Si}_3\text{O}_9$ no verde	164
7.5.3 – Emissão de $\text{Na}_3\text{Y}_{1-a}\text{Eu}_a\text{Si}_3\text{O}_9$ no vermelho	167
7.5.4 – Emissão multicolor de $\text{Na}_3\text{Y}_{1-a}(\text{Tm}, \text{Tb}, \text{Eu})_a\text{Si}_3\text{O}_9$ – obtenção de luz branca	169
7.5.5 – Transferência de energia em $\text{Na}_3\text{Tb}_{1-a}\text{Eu}_a\text{Si}_3\text{O}_9$	172
7.5.6 – Medidas de tempo de vida.....	174
7.6 – Luminescência no infravermelho.....	178
7.6.1 – Emissão de $\text{Na}_3\text{Y}_{1-a}\text{Tm}_a\text{Si}_3\text{O}_9$ no infravermelho	178
7.6.2 – Emissão de $\text{Na}_3\text{Y}_{1-a}\text{Er}_a\text{Si}_3\text{O}_9$ no infravermelho	180
7.7 – Conclusões	191
7.8 – Bibliografia	193

Capítulo 8 – Conclusões Finais e Trabalho Futuro	195
---	------------

Apêndices

Apêndice I – Dados do refinamento estrutural dos materiais Tb-AV-9 e Eu-AV-9	199
Apêndice II – Caracterização e quantificação da cor	207
Apêndice III – Dados do refinamento estrutural do Eu-AV-20	215
Apêndice IV – Dados do refinamento estrutural do Eu-AV-21	219
Apêndice V – Dados do refinamento estrutural do Na ₃ ErSi ₃ O ₉	223

Lista de Publicações

(resultantes da presente dissertação)

1. Journal of American Chemical Society **123**, 5735 (2001)

Novel microporous europium and terbium silicates

D. Ananias, A. Ferreira, J. Rocha, P. Ferreira, J. P. Rainho, C. Morais e L. D. Carlos

2. Studies in Surface Science and Catalysis, Proceedings of the 13th International Zeolite Conference **135**, 246 (2001).

Synthesis and Characterization of Novel Microporous Framework Cerium and Europium Silicates

D. Ananias, P. Ferreira, A. Ferreira, J. Rocha, J. P. Rainho, C. M. Morais e L. D. Carlos

3. Chemistry of Materials **14**, 1767 (2002)

Synthesis and characterisation of Er(III) and Y(III) sodium silicates: $\text{Na}_3\text{ErSi}_3\text{O}_9$ a new infrared emitter

D. Ananias, J. P. Rainho, A. Ferreira, M. Lopes, C. M. Morais, J. Rocha e L. D. Carlos

4. Advanced Materials **15**, 980 (2003)

Multifunctional sodium lanthanide silicates: from X-ray phosphors to blue emitters and infrared S-band amplifiers

D. Ananias, A. Ferreira, L. D. Carlos e J. Rocha

5. Journal of American Chemical Society **125**, 14573 (2003)

Novel microporous lanthanide silicates with tobermorite-like structure

A. Ferreira, D. Ananias, L. D. Carlos, C. M. Morais e J. Rocha

6. Journal of Alloys and Compounds **374**, 219 (2004)

The first examples of X-ray phosphors, and C-band infrared emitters based on microporous lanthanide silicates

D. Ananias, J. P. Rainho, A. Ferreira, J. Rocha e L. D. Carlos

7. Materials Science Forum (Advanced Materials Forum II) **455-456**, 527 (2004)

Novel microporous and layered luminescent lanthanide silicates

J. Rocha, L. D. Carlos, A. Ferreira, J. Rainho, D. Ananias, Z. Lin

8. Proceedings of the 14th International Zeolite Conference, Eds. E. van Steen *et al*, 3028 (2004)

Novel microporous luminescent europium (III) silicate

J. Rocha, L. D. Carlos, F. A. A. Paz, D. Ananias e J. Klinowski

Lista de Abreviaturas

DE	dipolar eléctrica
DM	dipolar magnética
EF	estado fundamental
UV	ultra-violeta
BS	baixo spin
AS	alto spin
PDP	ecrã plano de plasma (do inglês “ <i>Plasma Display Panel</i> ”)
EDFA	amplificadores de fibra óptica dopada com érbio (do inglês “ <i>Erbium Doped Fiber Amplifiers</i> ”)
WDM	divisão múltipla dos comprimentos de onda (do inglês “ <i>Wavelength Division Multiplexing</i> ”)
CCD	dispositivo de acoplamento de cargas (do inglês “ <i>Charge-Coupled Device</i> ”)
MOS	metal-óxido-semicondutor
TMS	tetrametilssilano
MAS	rotação segundo o ângulo mágico (do inglês “magic-angle spinning”)
RMN	ressonância magnética nuclear
DRX	difracção de raios-X
FTIR	espectroscopia de infravermelho com transformadas de Fourier
MEV	microscopia electrónica de varrimento
EDS	espectrometria de energia dispersiva
ICP-AES	espectroscopia de emissão atómica induzida por plasma (do inglês “ <i>Inductively Couple Plasma Analysis Emission Spectrometry</i> ”)
CIE	<i>Commission Internationale de L'Eclairage</i>
FAM	modulação rápida de amplitude (do inglês “ <i>Fast Amplitude Modulation</i> ”)
RGB	sistema de cores primárias vermelho-verde-azul (do inglês “ <i>Red-Green-Blue</i> ”)
SMPTE	<i>Society of Motion Picture and Television Engineers</i>
LS	linha satélite
CRT	tubos de raios catódicos (do inglês “ <i>Catod Ray Tube</i> ”)

Lista de Figuras

Capítulo 1

1.1 – a) Estrutura do zeólito mineral faujasite. b) Ligação das unidades primárias dos zeólitos..	3
1.2 – Projecção da estrutura do polimorfo B do ETS-10.	8
1.3 – Duas projecções ortogonais de uma das possíveis variantes do ETS-4.	9
1.4 – Projecção das estruturas umbite e materiais AM-2, M-AV-11(M=Ti, Sn).	11
1.5 – Projecções da estrutura do material $\text{Na}_2\text{H}(\text{NbO})\text{Si}_4\text{O}_{11} \cdot 1.25\text{H}_2\text{O}$.	12

Capítulo 2

2.1 – Cronologia da descoberta (separação) dos metais terras raras.	26
2.2 – Variação do raio iónico para os iões lantanídeo triplamente ionizados.	28
2.3 – Funções de distribuição radial das orbitais 4f, 5s, 5p e 6s para o ião Gd^+ .	28
2.4 – Diagrama de energias dos iões Ln^{3+} em cristais de LaF_3 .	29
2.5 – Diagrama parcial da estrutura do ião Eu^{3+} .	35
2.6 – Representação esquemática da configuração electrónica para o estado fundamental, o estado fd de alto spin de menor energia e o estado fd de baixo spin de menor energia para Tb^{3+} .	38
2.7 – Momentos magnéticos efectivos experimentais e calculados para os iões Ln^{3+} a 300 K.	42
2.8 – Representação esquemática de uma lâmpada fluorescente	44
2.9 – Espectro de emissão do pó de uma lâmpada fluorescente tricolor comercial	44
2.10 – Representação esquemática de uma célula de plasma de um PDP.	45
2.11 – Perda espectral de uma fibra óptica de sílica na região do infravermelho próximo.	46

Capítulo 3

3.1 – Esquema de monocromador Czerny-Turner	55
3.2 – Secção transversal de uma rede de difracção.	56
3.3 – Representação esquemática de um tubo fotomultiplicador.	57
3.4 – Esquema representativo de uma CCD ilustrando o seu funcionamento.	58
3.5 – Esquema de montagem experimental utilizada na obtenção dos espectros de luminescência em modo estacionário na região do visível.	60
3.6 – Esquema de montagem experimental utilizada na obtenção dos espectros de emissão resolvidos no tempo e nos tempos de vida registados na região do visível.	61
3.7 – Esquema de montagem experimental utilizada na obtenção dos espectros de emissão com excitação de raios-X.	63

Capítulo 4

4.1 – Fluxograma representativo da síntese de Ln-AV-9.	71
--	----

4.2 – Padrões de raios-X de pós experimental e simulado do Eu-AV-9.....	73
4.3 – Padrões de raios-X de pós experimental e simulado do Tb-AV-9.....	73
4.4 – Padrões de raios-X de pós experimental e simulado do Er-AV-9.	74
4.5 – Representação esquemática da estrutura de Eu- e Tb-AV-9 e da montregianite	75
4.6 – Padrões experimentais de raios-X de pós dos materiais AV-9.	76
4.7 – Difractogramas de raios-X de pós do material Er-AV-9 tal como preparado e após calcinação às temperaturas indicadas.	77
4.8 – Imagens de microscopia electrónica de varrimento dos cristais de Ln-AV-9.....	78
4.9 – Análise termogravimétrica do Eu-AV-20 tal como preparado e após calcinação a 800 °C	79
4.10 – Espectro experimental e simulado de RMN de ^{29}Si MAS do material Sm-AV-9.	80
4.11 – Ambientes químicos locais de Si na estrutura dos materiais AV-9.	81
4.12 – Espectros de RMN de ^{23}Na MAS do material Eu-AV-9.	82
4.13 – Espectro de RMN de ^{23}Na 3Q MAS do Eu-AV-9.	82
4.14 – Espectro de Raman do Eu-AV-9.	83
4.15 – Espectro de absorção no infravermelho do Eu-AV-9.	84
4.16 – Espectro de excitação do Eu-AV-9 à temperatura ambiente, com detecção na transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ (591.5 nm) do Eu^{3+}	84
4.17 – Espectro de emissão à temperatura ambiente do material Eu-AV-9 com excitação a três comprimentos de onda diferentes: 394, 466 e 527 nm.	85
4.18 – Emissão das transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ e $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ do Eu-AV-9 a baixa temperatura (45 K) com excitação a 394, 466 e 527 nm.	86
4.19 – (a) Logaritmo da intensidade das curvas de decaimento do estado $^5\text{D}_0$ (Eu^{3+}), para Eu-AV-9, registadas à temperatura ambiente. (b) Logaritmo da intensidade da curva de decaimento do estado $^5\text{D}_4$ (Tb^{3+}), para Tb-AV-9, registada à temperatura ambiente.	86
4.20 – Emissão a 14 K das transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_{0-2}$ para uma amostra de Eu-AV-9 desidratada com excitação a 394 e 527 nm. Na inserção apresenta-se uma expansão da transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ com excitação a 394 nm.	88
4.21 – Espectro de emissão (e fotografias) de Tb-AV-9 e do luminóforo padrão $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{:Tb}$ usando como fonte de excitação radiação raios-X (CuK α). O gráfico inserido mostra o espectro de excitação à temperatura ambiente para Tb-AV-9	89
4.22 – Espectro de emissão à temperatura ambiente do material Eu/Tb-AV-9. A figura inserida mostra uma expansão da transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$	90
4.23 – Espectros de excitação de Eu/Tb-AV-9, a 300 e a 14 K, com detecção na transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ do Eu^{3+} e correspondentes espectros de emissão com excitação no nível $^5\text{D}_3$ do Tb^{3+}	91
4.24 – Diagrama CIE mostrando a dependência com a temperatura das coordenadas de cor (x, y) para Eu/Tb-AV-9 com excitação a 378 nm.	92
4.25 – Modelo esquemático da coordenada configuracional para os estados $^7\text{F}_5$ e $^5\text{D}_4$ do Tb^{3+} e $^5\text{D}_1$ do Eu^{3+}	93

4.26 – Dependência com a temperatura dos decaimentos 5D_4 do Tb^{3+} para Eu/Tb-AV-9 (excitação a 378 nm) e correspondente curva de ajuste.....	94
4.27 – Espectro de absorção à temperatura ambiente do material Er-AV-9 tal como preparado e após calcinação a 850 °C	96
4.28 – Espectro de emissão no infravermelho para Er-AV-9 tal como preparado (hidratado) a 4.2 K e após desidratação a 75 e 300 K com excitação a 514.5 nm. O gráfico inserido mostra a intensidade integrada da emissão a 1.54 μm em função da.....	97
4.29 – Espectro de emissão no infravermelho de Er-AV-9 após calcinação a 850 °C com excitação a 514.5 nm registado a 75 e 300 K. O gráfico inserido mostra a intensidade integrada da emissão a 1.54 μm em função da temperatura.....	98
4.30 – Intensidade integrada da transição $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ em função da potência de excitação a 300 K para o vidro com excitação a 514.5 nm.	99
4.31 – Espectro de absorção à temperatura ambiente do material Nd-AV-9 tal como preparado e após calcinação a 850 °C	100
4.32 – Espectro de emissão no infravermelho a 300 K e a 77 K do material Nd-AV-9 tal como preparado e após calcinação a 850 °C com excitação a 514.5 nm.	100

Capítulo 5

5.1 – Fluxograma representativo da síntese dos materiais AV-20.....	108
5.2 – Padrão de raios-X de pós experimental e simulado de Eu-AV-20.....	109
5.3 –Estrutura cristalina de Eu-AV-20.....	111
5.4 – Padrões experimentais de raios-X de pós dos materiais AV-20.....	112
5.5 – Imagens de microscopia electrónica de varrimento dos cristais de Eu- e Sm-AV-20.....	113
5.6 – Análise termogravimétrica do Eu-AV-20 tal como preparado e após calcinação a 800 °C.....	114
5.7 – Isotérmica de adsorção de água de uma amostra de Eu-AV-20 a 303 K.....	114
5.8 – Espectro experimental e simulado de RMN de ^{29}Si MAS do material Sm-AV-20 apresentando os ambientes químicos locais de Si na estrutura dos materiais AV-20.	115
5.9 – Espectros de RMN de ^{23}Na MAS dos materiais Eu- e Ce-AV-20.	116
5.10 – Espectro de RMN de ^{23}Na 3Q MAS de Sm-AV-20.....	117
5.11 – Espectro de Raman do Eu-AV-20.....	118
5.12 – Espectro de absorção no infravermelho do Eu-AV-20.	118
5.13 – Espectro de excitação do Eu-AV-20 à temperatura ambiente, com detecção na transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ do Eu^{3+} . O gráfico inserido mostra as transições $^7F_{0,1} \rightarrow ^5D_0$ a 300 e a 10 K.....	119
5.14 – Espectro de emissão à temperatura ambiente do material Eu-AV-20, com excitação a 394 nm. Na inserção apresenta-se a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ colectada à pressão ambiente e após evacuar a amostra durante ca. 20 horas.....	120

5.15 – Espectros de excitação de Eu-AV-20 e Eu/Tb-AV-20, Tb-AV-20 e Tb/Gd-AV-20, à temperatura ambiente, com detecção na transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ do Eu^{3+} e na transição $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ do Tb^{3+} , respectivamente.	123
5.16 – Espectro de emissão à temperatura ambiente dos materiais Eu/Tb-AV-20, Tb/Gd-AV-20 e Tb-AV-20 com excitação a 378, a 313 e 378 nm.	124
5.17 – Diagrama com níveis de energia representando de forma esquemática as transferências de energias observadas nos materiais Tb/Gd-AV-20 e Eu/Tb-AV-20.	125
5.18 – Logaritmo da intensidade das curvas de decaimento do estado 5D_0 (Eu^{3+}) e 5D_4 (Tb^{3+}) registadas à temperatura ambiente.	126
5.19 – (a) Espectro de absorção à temperatura ambiente do material Nd-AV-20. (b) Espectro de emissão no infravermelho à temperatura ambiente do Nd-AV-20 com excitação a 514.5 nm.	127

Capítulo 6

6.1 – Fluxograma representativo da síntese de Ln-AV-21.	133
6.2 – Padrão de raios-X de pós experimental e simulado de Eu-AV-21.	135
6.3 – Ambientes de coordenação dos centros metálicos de Eu^{3+} no Eu-AV-21.	136
6.4 – Camadas $[Si_2O_5]^{2-}$ que formam as bandas com anéis de oito lados do tipo <i>xonotlite</i> presentes na sazhinite, Eu-AV-21, e $Na_3(NdSi_6O_{15}) \cdot 2(H_2O)$	137
6.5 – Representação poliédrica do Eu-AV-21 e da sazhinite.	139
6.6 – Padrões experimentais de raios-X de pós dos materiais AV-21.	140
6.7 – Padrão de raios-X de pós experimental e simulado para La-AV-21.	141
6.8 – Imagens de microscopia electrónica de varrimento dos cristais de Ln-AV-21.	142
6.9 – Análise termogravimétrica ao ar de Eu-AV-20 tal como preparado e após calcinação a 400 °C seguida de re-hidratação e do La-AV-21 tal como preparado.	142
6.10 – Espectro experimental e simulado de RMN de ^{29}Si MAS do material Sm-AV-21 apresentando os ambientes químicos locais de Si na estrutura dos materiais AV-21.	143
6.11 – Espectro experimental e simulado de RMN de ^{29}Si MAS do material La-AV-21.	144
6.12 – Espectros de Raman dos materiais Eu- e La-AV-21.	145
6.13 – Espectro de excitação do Eu-AV-21 à temperatura ambiente, com detecção na transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ do Eu^{3+}	146
6.14 – Espectro de emissão à temperatura ambiente de uma amostra de Eu-AV-20 com excitação a 394 nm. Na inserção apresenta-se a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ colectada à pressão ambiente e após estar sujeita a vácuo durante <i>ca.</i> 50 horas.	147
6.15 – (a) Transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_{0-2}$ do Eu-AV-21 a 10 K, com excitação a 394 nm; (b) Logaritmo da intensidade das curvas de decaimento do estado 5D_0 para Eu-AV-21, registadas à temperatura ambiente com excitação a 394 nm e detecção a 592.5 nm	148

Capítulo 7

7.1 – Estrutura do $\text{Na}_3\text{MSi}_3\text{O}_9$	154
7.2 – Fluxograma representativo da síntese de $\text{Na}_3\text{MSi}_3\text{O}_9$	156
7.3 – Padrões experimentais de difracção de raios-X de pós das amostras $\text{Na}_3\text{MSi}_3\text{O}_9$ (M = Y, Tm, Tb, Er, Yb) e $\text{Na}_3\text{Y}_{1-a}\text{Ln}_a\text{Si}_3\text{O}_9$ (Ln = Tm, Tb, Eu, Er).	157
7.4 – Padrões de difracção de raios-X de pós experimental e simulado de $\text{Na}_3\text{ErSi}_3\text{O}_9$	158
7.5 – Imagens de microscopia electrónica de varrimento dos cristais de $\text{Na}_3\text{MSi}_3\text{O}_9$	159
7.6 – Espectro de RMN de ^{29}Si MAS de $\text{Na}_3\text{YSi}_3\text{O}_9$	160
7.7 – (a) Espectro de RMN de ^{23}Na FAM II 3Q MAS de $\text{Na}_3\text{YSi}_3\text{O}_9$. (b) Secção F2 tomada para F1 a 2 ppm mostrando os picos S1 e S2 que se sobrepõem na projecção isotrópica F1.	161
7.8 – (a) Espectros de emissão colectados a 14 e 300 K da amostra $\text{Na}_3\text{Y}_{0.98}\text{Tm}_{0.02}\text{Si}_3\text{O}_9$, com excitação a 357.5 nm. Inserido neste gráfico encontram-se os espectros de excitação detectados a 448.5 nm. (b) Diagrama de energias do ião Tm^{3+}	162
7.9 – Diagrama de cromaticidade CIE 1931 comparando a emissão azul, à temperatura ambiente, de $\text{Na}_3\text{Y}_{0.98}\text{Tm}_{0.02}\text{Si}_3\text{O}_9$ (comprimento de onda de excitação 360 nm) com os luminóforos azuis padrão $\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Tm}$, $\text{Sr}_2\text{B}_5\text{O}_9\text{Cl:Tm}$, $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}\text{:Eu}$ e ZnS:Ag	163
7.10 – Transição $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{F}_4$ dos materiais $\text{Na}_3\text{Y}_{1-a}\text{Tm}_a\text{Si}_3\text{O}_9$ à temperatura ambiente com excitação a 360 nm.	164
7.11 – Espectro de excitação do $\text{Na}_3\text{TbSi}_3\text{O}_9$ à temperatura ambiente com detecção na transição $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ do Tb^{3+}	165
7.12 – Espectro de emissão (e fotografias) de $\text{Na}_3\text{Y}_{0.74}\text{Tb}_{0.26}\text{Si}_3\text{O}_9$ e do luminóforo padrão $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{:Tb}$, usando como fonte de excitação radiação raios-X (CuK α). O gráfico inserido mostra as intensidades integradas da emissão das amostras $\text{Na}_3\text{Y}_{1-a}\text{Tb}_a\text{Si}_3\text{O}_9$ normalizadas à intensidade de $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{:Tb}$	166
7.13 – Espectro de excitação de $\text{Na}_3\text{Y}_{0.2}\text{Eu}_{0.8}\text{Si}_3\text{O}_9$ à temperatura ambiente com detecção na transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ do Eu^{3+}	167
7.14 – Espectros de emissão à temperatura ambiente de $\text{Na}_3\text{Y}_{0.2}\text{Eu}_{0.8}\text{Si}_3\text{O}_9$ e $\text{Na}_3\text{Y}_{0.9}\text{Eu}_{0.1}\text{Si}_3\text{O}_9$ com excitação a 394 nm. A figura inserida mostra em pormenor a emissão da transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ para as mesmas amostras, registada a 10 K.	168
7.15 – Diagramas CIE 1931 de cromaticidade das cores representáveis pelos iluminantes primários obtidos com os nossos luminóforos e os primários do sistema SMPTE 169	169
7.16 – Espectros de emissão à temperatura ambiente obtidos com diferentes comprimentos de onda de excitação para a amostra $\text{Na}_3(\text{Y}_{0.915}\text{Tm}_{0.02}\text{Tb}_{0.04}\text{Eu}_{0.025})\text{Si}_3\text{O}_9$	170
7.17 – Diagrama CIE 1931 de cromaticidade da emissão da amostra mista $\text{Na}_3(\text{Y}_{0.915}\text{Tm}_{0.02}\text{Tb}_{0.04}\text{Eu}_{0.025})\text{Si}_3\text{O}_9$, a diferentes comprimentos de onda de excitação, mostrando o sistema de cores definido pelos iluminantes primários $\text{Na}_3\text{Y}_{1-a}\text{M}_a\text{Si}_3\text{O}_9$ (M = Tm, Tb, Eu).	171

7.18 – (a) Espectros de excitação à temperatura ambiente das amostras $\text{Na}_3\text{Y}_{1-a}\text{Eu}_a\text{Si}_3\text{O}_9$ com detecção na transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ do Eu^{3+} . (b) Espectros de emissão à temperatura ambiente, para as mesmas amostras, com excitação a 377 nm (nível $^5\text{D}_3$ do Tb^{3+}).	173
7.19 – Esperada coordenação e ambiente local de dois iões Y^{3+} em $\text{Na}_3\text{YSi}_3\text{O}_9$	174
7.20 – Tempos de vida experimentais das emissões de Tm^{3+} , Tb^{3+} e Eu^{3+} como função das respectivas concentrações, a em $\text{Na}_3\text{Y}_{1-a}\text{Ln}_a\text{Si}_3\text{O}_9$ ($\text{Ln}=\text{Tm}$, Tb ou Eu).	175
7.21 – Espectros de emissão resolvidos no tempo à temperatura ambiente para a amostra $\text{Na}_3\text{Y}_{0.2}\text{Eu}_{0.8}\text{Si}_3\text{O}_9$ com diferentes tempos de atraso.	177
7.22 – Espectro de absorção à temperatura ambiente de $\text{Na}_3\text{TmSi}_3\text{O}_9$	178
7.23 – (a) Espectros de emissão no infravermelho de $\text{Na}_3\text{TmSi}_3\text{O}_9$ e $\text{Na}_3\text{Y}_{0.98}\text{Tm}_{0.02}\text{Si}_3\text{O}_9$ com excitação a 476.5 nm colectados a 75 e 300 K. O gráfico inserido mostra a variação do rácio entre as intensidades integradas a 75 K das bandas E , S , C ($^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{F}_4$), e O ($^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{H}_4$). (b) Diagrama de energias do ião Tm^{3+} mostrando as transições atribuídas.	179
7.24 – Espectro de excitação monitorizado a 1537.5 nm de $\text{Na}_3\text{ErSi}_3\text{O}_9$ registado a 14 e a 300 K.....	181
7.25 – Espectro de emissão no infravermelho de $\text{Na}_3\text{ErSi}_3\text{O}_9$ com excitação a 488 nm registado a 14 e 300 K. O gráfico inserido mostra a intensidade integrada da emissão a 1.54 μm em função da temperatura.....	182
7.26 – Estrutura do campo local de Stark da transição $^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ de $\text{Na}_3\text{ErSi}_3\text{O}_9$, a 4.2 K e com excitação a 488 nm.	183
7.27 – Variação da intensidade integrada da luz reflectida a 488 nm de $\text{Na}_3\text{ErSi}_3\text{O}_9$ com a temperatura.	185
7.28 – Espectros de emissão de $\text{Na}_3\text{Y}_{1-a}\text{Er}_a\text{Si}_3\text{O}_9$ a 77 K com excitação a 514 nm. Na inserção é apresentada a evolução com a temperatura da emissão da amostra com $a=0.05$	187
7.29 – Intensidade integrada da transição $^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ em função da potência de excitação a 300 K de $\text{Na}_3\text{ErSi}_3\text{O}_9$ com excitação a 488 nm.	188
7.30 – Espectro de emissão de $\text{Na}_3\text{ErSi}_3\text{O}_9$ à temperatura ambiente, com excitação a 325 nm, após diferentes tempos de exposição ao laser de iões de argon com uma potência de 600 mW.	189
7.31 – Modelo de níveis de energia do sistema Yb-Er.	190
7.32 – Espectros de emissão colectados no espectrómetro de Raman, à temperatura ambiente e com excitação a 1064 nm.	191

Lista de Tabelas

Capítulo 2

2.1 – Desdobramentos observados em cada um dos níveis J (J inteiros ou semi-inteiros) para os 32 grupos pontuais de simetria a.....	34
2.2 – Momentos magnéticos efectivos dos iões lantanídeo observados experimentalmente e calculados com a fórmula de Landé.....	41

Capítulo 3

3.1 – Diferentes tipos de luminescência .	52
---	----

Capítulo 4

4.1 – Características dos reagentes utilizados.....	71
4.2 – Valores das razões molares dos elementos presentes no Eu- e Tb-AV-9 determinados por ICP AES (normalizados em relação ao lantanídeo Eu).....	78
4.3 – Dados das isotérmicas de adsorção dos materiais Eu- e Tb-AV-9 e do AV-1.....	79

Capítulo 5

5.1 – Características dos reagentes utilizados.....	108
5.2 – Parâmetros da célula unitária para os materiais AV-20.....	110
5.3 – Valores dos rácios molares dos elementos (normalizados ao teor em Eu) presentes no Eu-AV-20 determinados por ICP AES.....	113

Capítulo 6

6.1 – Características dos reagentes utilizados.....	133
6.2 – Parâmetros das células unitárias para os materiais indicados.....	141

Capítulo 7

7.1 – Características dos reagentes utilizados.....	156
7.2 – Parâmetros da célula unitária de $\text{Na}_3\text{MSi}_3\text{O}_9$	158
7.3 – Cromaticidade, comprimento de onda e pureza de cor para as amostras indicadas.....	172
7.4 – Tempos de vida experimentais à temperatura ambiente das emissões visíveis das diferentes amostras, e/ou diferentes lantanídeos, nas condições indicadas.....	176
7.5 – Energias obtidas para o ajuste das 32 componentes de Stark dos quatro sítios de Er^{3+} do $\text{Na}_3\text{ErSi}_3\text{O}_9$	184

Preâmbulo

Este trabalho descreve a síntese e a caracterização estrutural e óptica de novos silicatos cristalinos, microporosos e densos, de terras raras, tendo sido realizado nos Departamentos de Química e de Física da Universidade de Aveiro.

No primeiro capítulo desta tese apresenta-se, resumidamente, uma revisão bibliográfica sobre materiais inorgânicos microporosos, incluindo a inserção de terras raras neste tipo de materiais.

No capítulo 2 são apresentados alguns dos aspectos teóricos mais importantes relacionados com os iões lantanídeo. As aplicações mais relevantes destes elementos são também abordadas.

No capítulo 3 discutem-se, com algum detalhe, os princípios teóricos das técnicas de luminescência e apresentam-se as condições gerais de utilização das restantes técnicas experimentais usadas neste trabalho.

No capítulo 4 descreve-se a síntese e a caracterização estrutural e óptica dos silicatos de lantanídeos microporosos Ln-AV-9, $(K_1Na_2)LnSi_8O_{19} \cdot 5H_2O$. Estes materiais, com estrutura semelhante à do mineral montregianite, $(K_2Na_4)Y_2Si_{16}O_{38} \cdot 10H_2O$, apresentam propriedades de luminescência interessantes. A luminescência do Eu-AV-9 forneceu informação detalhada sobre o ambiente local do ião lantanídeo. O material Tb-AV-9 é um luminóforo de raios-X. A incorporação simultânea de iões Eu^{3+} e Tb^{3+} na estrutura do AV-9 permite obter uma emissão visível, com uma transferência de energia sensível à temperatura. A desidratação ou calcinação (com obtenção de um vidro) do Er-AV-9 permite obter emissão no infravermelho.

No capítulo 5 é descrita a síntese e a caracterização estrutural e óptica dos materiais microporosos Ln-AV-20, $Na_{1.08}K_{0.5}Ln_{1.14}Si_3O_{8.5} \cdot 1.78H_2O$, com estrutura semelhante à do mineral tobermorite, $Ca_4Si_6O_{17} \cdot 5H_2O$. Os materiais Eu- e Tb-AV-20 apresentam as emissões no vermelho e no verde, características dos respectivos iões. As propriedades de luminescência destes materiais, nos quais se podem incorporar simultaneamente dois iões lantanídeo, são influenciadas pela possibilidade de uma eficiente transferência de energia entre iões lantanídeo e/ou pela sua desidratação, fruto da proximidade dos iões lantanídeo e da existência de moléculas de água coordenadas a estes.

No capítulo 6 descreve-se a síntese e a caracterização estrutural e óptica dos materiais microporosos Sm- e Eu-AV-21, $Na_3(LnSi_6O_{15}) \cdot 2H_2O$, com estrutura semelhante à do mineral sazhinite, $Na_2(CeSi_6O_{14})(OH) \cdot nH_2O$. A emissão do Eu-AV-21 depende do grau de hidratação do material. Neste capítulo é também apresentado, sucintamente, o material La-AV-21, que possui uma estrutura desconhecida mas relacionada com a do Eu-AV-21 e do mineral sazhinite.

No capítulo 7 descreve-se a síntese e a caracterização estrutural e óptica dos silicatos de terras raras isoestruturais do material denso $Na_3YSi_3O_9$. Os estudos de luminescência efectuados para diversos iões lantanídeo incorporados, nomeadamente Eu^{3+} , Tb^{3+} , Tm^{3+} e Er^{3+} , demonstram a versatilidade e o potencial de aplicação, destes materiais, em diversas áreas da óptica. Destaca-se: (i) a obtenção de um eficiente luminóforo de raios-X (Tb^{3+}); (ii) a emissão de azul com excelente cromaticidade (Tm^{3+}); (iii) a emissão de luz branca composta pelas emissões dos iões Tm^{3+} , Tb^{3+} e Eu^{3+} ; (iv) a emissão no infravermelho nas bandas utilizadas nas comunicações ópticas (Er^{3+} ou Tm^{3+}).

A tese termina com a apresentação das principais conclusões desta tese, abordando-se também algumas das possíveis áreas de investigação futura.

1 – Introdução

Índice

1.1 – Introdução	1
1.2 – Zeólitos	2
1.3 – Peneiros moleculares	4
1.4 – Metalossilicatos microporosos	7
1.5 – Materiais microporosos contendo terras raras	13
1.6 – Bibliografia	16

1.1 – Introdução

A escassez de matérias-primas, cada vez mais notória, a necessidade de controlar mais eficazmente os níveis de poluição e o interesse em desenvolver novas tecnologias, têm impulsionado a procura contínua de novos materiais. Os materiais inorgânicos microporosos cristalinos, também conhecidos como peneiros moleculares, apresentam poros ou cavidades regulares com dimensões de 5 a 20 Å. Devido às suas propriedades únicas, têm sido alvo de intensa investigação, sendo alguns deles largamente utilizados na indústria como catalisadores, adsorventes e materiais de permuta iónica [1-3].

O objectivo principal deste capítulo é apresentar uma revisão dos materiais microporosos zeolíticos com enfoque em alguns dos principais trabalhos científicos publicados sobre a luminescência de materiais microporosos dopados com terras raras.

1.2 – Zeólitos

Os zeólitos foram os primeiros materiais a serem identificados como uma classe de minerais com uma distribuição uniforme do tamanho de poros. A sua enorme importância industrial explica por que motivo estes materiais constituem uma das classes de peneiros moleculares mais estudadas até ao momento.

O termo zeólito, deriva do grego (“zeo” – ferver, e “lithos” – pedra) e foi introduzido pelo mineralogista sueco Axel Fredric Cronstedt em 1756 para definir os minerais que apresentam o comportamento de, quando aquecidos à chama, libertarem grandes quantidades de vapor de água [4].

Os zeólitos são aluminossilicatos cristalinos e microporosos, com estruturas formadas por redes tridimensionais constituídas por tetraedros $[\text{AlO}_4]^{5-}$ e $[\text{SiO}_4]^{4-}$ ligados entre si (figura 1.1). Estas unidades tetraédricas consistem em um catião Si^{4+} ou Al^{3+} ligado a 4 aniões de O^{2-} (figura 1.1b). O número de tetraedros $[\text{AlO}_4]^{5-}$ no esqueleto determina a carga deste que é equilibrada por catiões que ocupam posições nos canais ou cavidades da estrutura tridimensional porosa (figura 1.1a). Nestes canais e cavidades, com dimensões bem determinadas, encontram-se também as moléculas de água (figura 1.1a). Nos zeólitos minerais os catiões permutáveis podem ser metais alcalinos (Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+), alcalino-terrosos (Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+}), H_3O^+ e por vezes catiões metálicos tais como Al^{3+} (ver exemplo da figura 1.1a). Os zeólitos sintéticos podem também possuir outros catiões inorgânicos (La^{3+} , Cu^{2+} , Ln^{3+}) ou orgânicos (amónio quaternário) e NH_4^+ . Os catiões e as moléculas de água, podem mover-se no interior das cavidades conferindo a estes materiais propriedades de permuta iónica e desidratação reversível. De uma forma geral, os zeólitos podem ser representados pela fórmula empírica seguinte: $\text{M}_{2/n}\text{O} [\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{SiO}_2] \cdot y\text{H}_2\text{O}$, onde M representa um catião de valência n, e x é superior ou igual a dois porque, de acordo com a regra de Loewenstein [6], o Al^{3+} não pode estar presente em dois tetraedros adjacentes.

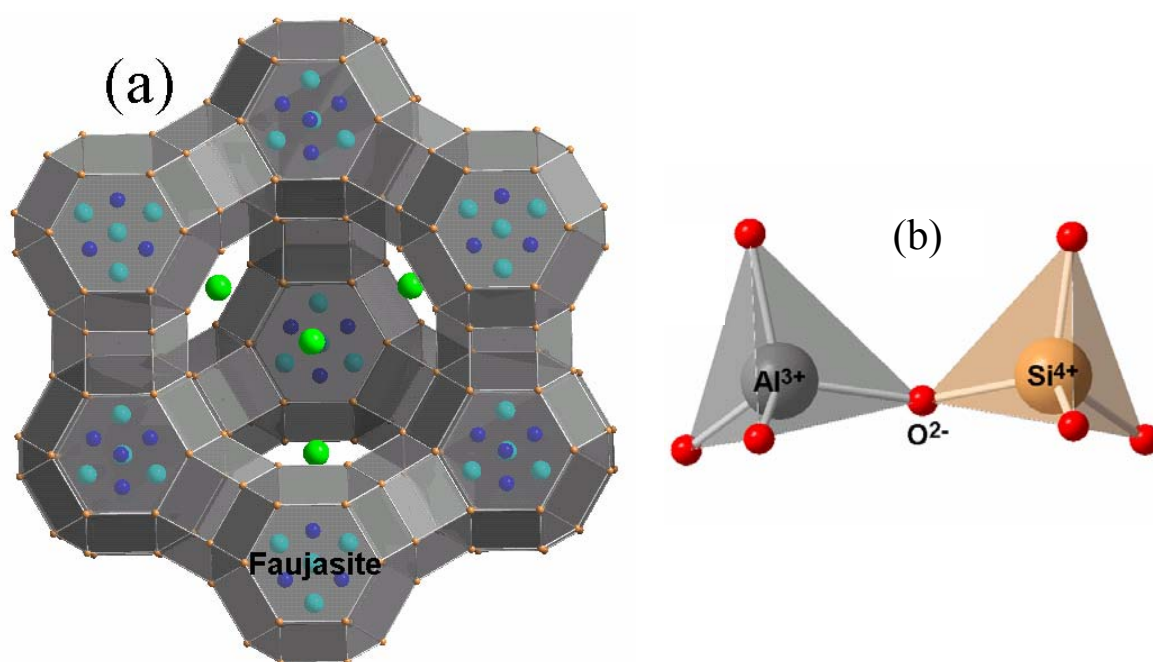


Figura 1.1 – a) Estrutura do zeólito mineral faujasite [5]. A castanho representam-se os átomos estruturais Si/Al, a verde os cationes Na^+ , a azul as moléculas de água e a azul claro os cationes Al^{3+} permutáveis. Nesta representação (de cavidades poliédricas, neste caso unidades *sodalite* e duplos anéis de seis membros) os átomos de oxigénio são omitidos. b) Ligação das unidades primárias dos zeólitos (tetraedros SiO_4 e AlO_4) pelo ião oxigénio.

Os zeólitos possuem propriedades químicas e físicas muito relevantes, resultantes das suas estruturas. As propriedades químico-físicas mais importantes são a adsorção selectiva, a permuta iónica e a actividade catalítica. Fruto destas propriedades, os zeólitos têm uma grande importância comercial e industrial sendo largamente utilizados no tratamento de águas residuais radioactivas, na purificação de água, em detergentes com baixo teor de fosfatos, na indústria petrolífera, etc. Nesta última é usada a capacidade catalítica e de adsorção selectiva no craqueamento e separação dos componentes do petróleo bruto, enquanto que na indústria de detergentes tira-se partido da sua capacidade de permuta iónica para reduzir o efeito negativo dos cationes Ca^{2+} na eficiência de lavagem.

Actualmente são conhecidos cerca de 40 zeólitos naturais. A importância das suas propriedades e aplicações incentivou uma intensa investigação laboratorial, nomeadamente na área da síntese. Como resultado, foram sintetizados centenas de zeólitos, com e sem análogos minerais, os quais podem ser agrupados, de acordo com as suas topologias de rede, em cerca de 75 famílias [7].

1.3 – Peneiros moleculares

Os peneiros moleculares são sólidos cristalinos e microporosos, estruturalmente formados por uma rede tridimensional integrando unidades que podem ser, tetraédricas (SiO_4 , AlO_4 , PO_4 , GaO_4 , TiO_4 ...), octaédricas (TiO_6 , MoO_6 , MnO_6 , BiS_6 , VO_6 ...), e pentaédricas (TiO_5 , VO_5 ...) [1,3].

Os primeiros ensaios com sucesso na alteração dos zeólitos convencionais incidiram na substituição de alguns dos átomos com coordenação tetraédrica, silício e alumínio, por gálio e/ou germânio. Muitos outros elementos, como o ferro e o boro, foram posteriormente incorporados em zeólitos, em pequenas quantidades, sem no entanto se conseguir melhorar significativamente as propriedades dos materiais.

Em 1978 a síntese por via hidrotérmica da silicalite, um polimorfo da sílica possuindo uma nova estrutura composta por tetraedros de $[\text{SiO}_4]^{4-}$, baseada numa estrutura tridimensional de canais definidos por anéis de 10 lados, marcou o início da síntese de peneiros moleculares distintos dos zeólitos convencionais [8]. A silicalite e outras sílicas microporosas têm uma rede cristalina neutra e por isso têm um carácter hidrofóbico. Posteriormente, durante a década de 1980, foi sintetizada uma grande diversidade de novos materiais cristalinos e microporosos denominados aluminofosfatos (ALPOs) [9,10]. Nestes materiais os tetraedros de $[\text{PO}_4]^{3-}$ substituem, completamente, os tetraedros $[\text{SiO}_4]^{4-}$ e surgem nas novas estruturas em completa alternância com as unidades de $[\text{AlO}_4]^{5-}$. Como consequência, as redes cristalinas dos ALPOs não têm carga, não tendo consequentemente propriedades de permuta iónica e actividade catalítica, mas exibem alguma capacidade de adsorção de água devido à natureza polar das ligações $\text{Al}-\text{O}-\text{P}$. A incorporação de algum silício no esqueleto destes materiais deu origem à síntese dos silicoaluminofosfatos (SAPOs) [11,12]. A incorporação de outros elementos metálicos, nomeadamente magnésio, manganésio, ferro, cobalto, níquel, gálio, titânio, crómio, zinco e vanádio, por substituição isomórfica nos ALPOs dá origem aos metalaluminofosfatos (MeAPOs) ou metalossilicoaluminofosfatos (MeSAPOs) [13-15]. Neste materiais, derivados dos ALPOs, o silício substitui preferencialmente os sítios do fósforo, enquanto que os metais substituem exclusivamente o alumínio. A introdução destes elementos torna a rede cristalina negativa, sendo por isso necessária a compensação de carga com catiões permutáveis, como acontece nos zeólitos. Quando os catiões são iões hidrogénio os

materiais exibem as propriedades de catalisadores ácidos [16]. Em meados de 1980 a substituição completa do alumínio deu origem aos galofosfatos (GaPOs) [17]. A substituição do fósforo permitiu obter aluminarsenatos (AlAsOs) [18] e galoarsenatos (GaAsOs) [19], estes últimos foram obtidos em síntese hidrotérmica usando aminas como agentes estruturantes. Os ALPOs e derivados, são constituídos por elementos do grupo III e V, $M^{III}X^V$. Alguns destes novos materiais possuem estruturas idênticas aos zeólitos conhecidos, enquanto que outros apresentam novas estruturas.

A procura constante de peneiros moleculares com tamanho de poros de maiores dimensões, levou à descoberta em 1990 de novos materiais com anéis de catorze, ALPO-8 [20]; dezoito, VPI-5 [21]; e vinte lados, cloverite [22]. Em 1992, os investigadores da Mobil Oil Corporation produziram uma nova classe de materiais inorgânicos mesoporosos designados materiais MCM-41 [23]. Os materiais MCM (*Mobil Composition of Matter*)-41 possuem poros com dimensões substancialmente superiores às dos vulgares zeólitos (15–50 Å) e apesar de não serem cristalinos apresentam uma estrutura regular e ordenada com uma pequena variação nas dimensões dos seus poros [24].

Nos zeólitos, ALPOs, SAPOs, MeAPOs, e materiais MCM todos os metais da rede cristalina têm coordenação tetraédrica, embora em determinadas condições de hidratação alguns desses átomos possam mudar para penta- ou hexa-coordenados. A dificuldade em incorporar elementos diferentes do silício e alumínio, nas estruturas dos zeólitos, resulta da preferência por geometria octaédrica da maioria dos cátions metálicos, quando coordenados com o oxigénio.

A observação na natureza de minerais com estruturas microporosas constituídas por unidades octaédricas e tetraédricas levou ao desenvolvimento de novos materiais sintéticos possuindo unidades primárias com diferentes tipos de geometria.

Em 1987, Feng e colaboradores [25] apresentaram uma série de novos aluminoboratos microporosos, designados B-C_n (C = China, n=1 a 14). A maioria destes materiais têm estruturas tridimensionais únicas com, BO₃ em geometria trigonal, BO₄ tetraédrica e AlO₆ octaédrica, como unidades primárias de construção.

Nos materiais OMS (*Octahedral Molecular Sieves*) os átomos metálicos da rede cristalina apresentam unicamente geometria octaédrica [26,27]. Estes materiais são óxidos de manganésio, de valência mista (Mn^{2+} , Mn^{3+} e Mn^{4+}), cristalinos e microporosos, constituídos por unidades de MnO₆, que se ligam entre si, formando um sistema de canais

unidimensional. Os materiais OMS apresentam propriedades magnéticas e eléctricas interessantes. Em termos de estrutura alguns destes materiais são análogos dos minerais hollandite e todorokite [28]. Os SOMS (*Sandia Octahedral Molecular Sieves*) são outro exemplo recente de materiais microporosos formados exclusivamente a partir de unidades com geometria octaédrica [29,30]. Os SOMS são permutadores iónicos com fórmula geral $\text{Na}_2\text{Nb}_{2-x}\text{M}^{\text{IV}}_x\text{O}_6-x(\text{OH})_x\cdot\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M}^{\text{IV}}=\text{Ti, Zr}$; $x=0.04-0.40$) construídos a partir de unidades NbO_6 , TiO_6 ou ZrO_6 e NaO_6 octaédricas e com catiões Na^+ nos seus canais [29,30].

A completa substituição do alumínio dos ALPOs e dos zeólitos por metais de transição dá origem, respectivamente, a metalofosfatos (MePOs) [31] e metalossilicatos (MeSOs) [32]. Em ambos os grupos, o metal de transição adopta, normalmente, números de coordenação superiores a 4, sendo a coordenação 6 (geometria octaédrica) a mais habitual. Os primeiros MePOs a serem sintetizados foram os molibofosfatos constituídos por octaedros MnO_6 e tetraedros PO_4 [33,34]. Outra classe de MePOs interessante é a dos vanadofosfatos. Nestes, o vanádio pode aparecer em diferentes estados de valência (III, IV, V), e apresentar diversas geometrias de coordenação, tais como, octaédrica (VO_6 [35]), piramidal de base quadrada (VO_5 [36]), ou octaédrica e piramidal quadrada (VO_6 e VO_5 , respectivamente [37]). Outros exemplos de materiais do grupo dos metalofosfatos são os fosfatos de metais de transição (em geometria octaédrica), tais como o ferro [40], zircónio [41], titânio(IV) [42], níquel [43], manganês [44], índio [45] e os fosfatos de estanho(II) (SnO_3 em pirâmide trigonal) [38,39] e de cobalto (CoO_4 tetraédrico) [46]. Na síntese de alguns destes materiais foram usados agentes estruturantes orgânicos. Em certos compostos os átomos de oxigénio são parcialmente substituídos por flúor, como acontece no fluorofosfato de zinco, $\text{Zn}_2(4,4'\text{-bipiridina})(\text{PO}_3\text{F})_2$, que contém tetraedros PO_3F , octaedros ZnO_6 e tetraedros de ZnO_4 [47]. Dois outros grupos de óxidos inorgânicos microporosos com diferentes tipos de coordenação podem ser obtidos por substituição do fósforo por vanádio(V) tetraédrico nos MePOs ou do silício dos MeSOs por germânio. Os materiais AsbV_2O_8 ($A=\text{K, Rb, Tl, Cs}$) constituídos por tetraedros $\text{V}^{\text{V}}\text{O}_4$ e octaedros SbO_6 [48] e o material $\text{K}_3\text{Nb}_5\text{GeO}_{16}\cdot\text{H}_2\text{O}$, constituído por tetraedros GeO_4 e octaedros NbO_6 [49], são dois exemplos destes dois últimos grupos de materiais.

A substituição dos átomos de oxigénio ligantes por enxofre deu origem aos sólidos microporosos baseados em sulfuretos metálicos que foram inicialmente referenciados por Bedard e colaboradores em 1989 [50] e exploram a capacidade que alguns elementos

metálicos têm de se coordenarem tetraedricamente com o enxofre. O material $\text{MnGeS}_{10}(\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2) \cdot 3(\text{H}_2\text{O})$, com estrutura análoga ao zeólito Li-A (BW), que contém a unidade adamantano $[\text{Ge}_4\text{S}_{10}]^{4-}$ [51] é um exemplo de sulfureto metálico microporoso. Os átomos de oxigénio podem também ser substituídos por átomos halogenóides, como evidenciado nos materiais microporosos construídos a partir de tetraedros ZnCl_4 e CuCl_4 . O material $(\text{HNMe}_3)[\text{CuZn}_5\text{Cl}_{12}]$ (CZX-1) é isoestrutural do zeólito sodalite enquanto que $(\text{HNEt}_2)[\text{CuZn}_5\text{Cl}_{12}]$ (CZX-2) adopta uma nova estrutura [52]. Os materiais microporosos baseados em nitretos metálicos são normalmente obtidos em reacções de estado sólido a temperaturas elevadas (700-1650 °C) em atmosferas redutoras. O material $\text{Zn}_6[\text{P}_{12}\text{N}_{24}]$ tem uma estrutura análoga ao zeólito sodalite, formada a partir de tetraedros PN_4 e apresenta uma porosidade suficiente para adsorver reversivelmente hidrogénio molecular [53]. Outros dois exemplos são os materiais $\text{Ba}_2\text{Nd}_7\text{Si}_{11}\text{N}_{23}$ [54] e $\text{Ba}_4\text{RE}_7[\text{Si}_{12}\text{N}_{23}\text{O}][\text{BN}_3]$ (RE=Pr, Nd, Sm) [55] nos quais tetraedros de SiN_4 definem uma rede tridimensional com poros e cavidades pequenas nos quais se encontram os iões Ba^{2+} , RE^{3+} e $[\text{BN}_3]^{6-}$.

1.4 – Metalossilicatos microporosos

Como anteriormente referido, os metalossilicatos são um dos principais grupos de peneiros moleculares, do qual também fazem parte os materiais microporosos apresentados nesta dissertação. A família de metalossilicatos microporosos mais representativa, e a primeira a ter elementos obtidos em laboratório, é a dos titanossilicatos. Provavelmente o mais importante destes materiais, denominado ETS-10 (*Engelhard Corporation TitanoSilicate number 10*), foi obtido em 1989 por Kuznicki e colaboradores [56]. Mais ou menos ao mesmo tempo, foi também patenteado o material ETS-4, pela mesma companhia [57].

A estrutura do ETS-10 foi resolvida e apresentada, brevemente, em 1994 por Anderson e colaboradores [58] e descrita com maior detalhe posteriormente [59]. O ETS-10 consiste numa rede tridimensional formada por unidades tetraédricas SiO_4 e octaédricas TiO_6 interligadas pelos oxigénios dos vértices. A carga negativa da rede cristalina é compensada por catiões Na^+ e K^+ permutáveis. O ETS-10 é um peneiro molecular hidrofílico de poros largos formados por anéis de doze lados com uma estrutura

altamente desordenada. A desordem pode ser explicada através de diferentes sequências de empacotamento da unidade $[\text{Si}_{40}\text{Ti}_8\text{O}_{108}]^{16-}$, dando origem a diversos polimorfos. Um dos polimorfos mais relevantes, polimorfo B, é representado na figura 1.2.

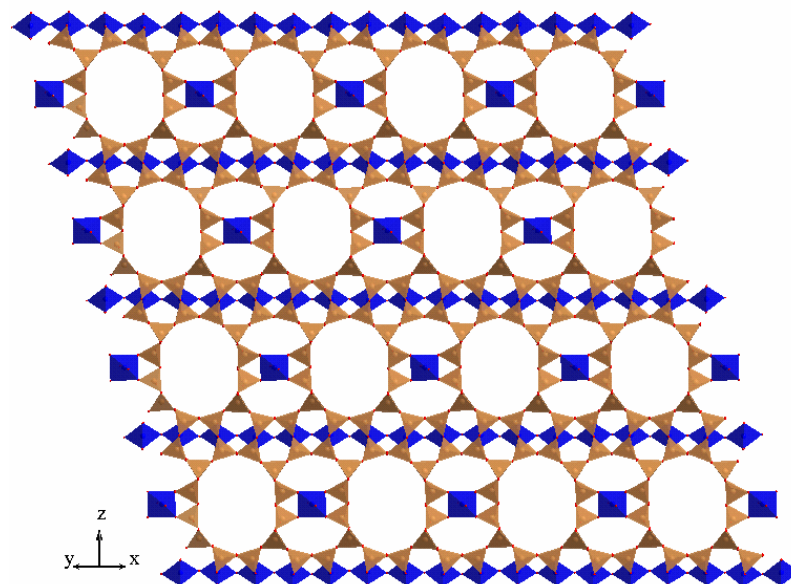


Figura 1.2 – Projeção da estrutura do polimorfo B do ETS-10 segundo a direcção [110]. A azul representa-se os octaedros TiO_6 , a castanho os tetraedros SiO_4 e a vermelho os oxigénios.

A obtenção de cristais de ETS-10 com dimensões superiores a $45\ \mu\text{m}$ permitiu o refinamento da estrutura a partir de dados de cristal único [60]. Os resultados obtidos são consistentes com a estrutura proposta por Anderson e colaboradores. Uma das particularidades mais interessantes da estrutura é a existência de cadeias infinitas $-\text{O}-\text{Ti}-\text{O}-\text{Ti}-\text{O}-$ formadas pelos octaedros TiO_6 e em que as distâncias $\text{Ti}-\text{O}$ alternam entre longas e curtas [61].

O ETS-4 é o análogo sintético do titanossilicato mineral zorite [62]. A sua estrutura apresenta um elevado grau de desordem e foi refinada a partir dos dados de raios-X de pós usando radiação de sincrotrão [63]. Segundo um dos modelos propostos pode ser definida por um sistema de canais em duas dimensões definidos por anéis de 8 e 12 lados (figura 1.3). A desordem observada provoca a partição em secções das camadas que definem os anéis de 12 lados; como consequência, a difusão de moléculas nestes materiais é restringida aos canais de 8 membros. Os dados de raios-X de cristal único, reportados recentemente por Nair e colaboradores [64], sugerem que o titânio nas unidades de ligação (Ti_2) se encontra pentacoordenado em geometria piramidal quadrada.

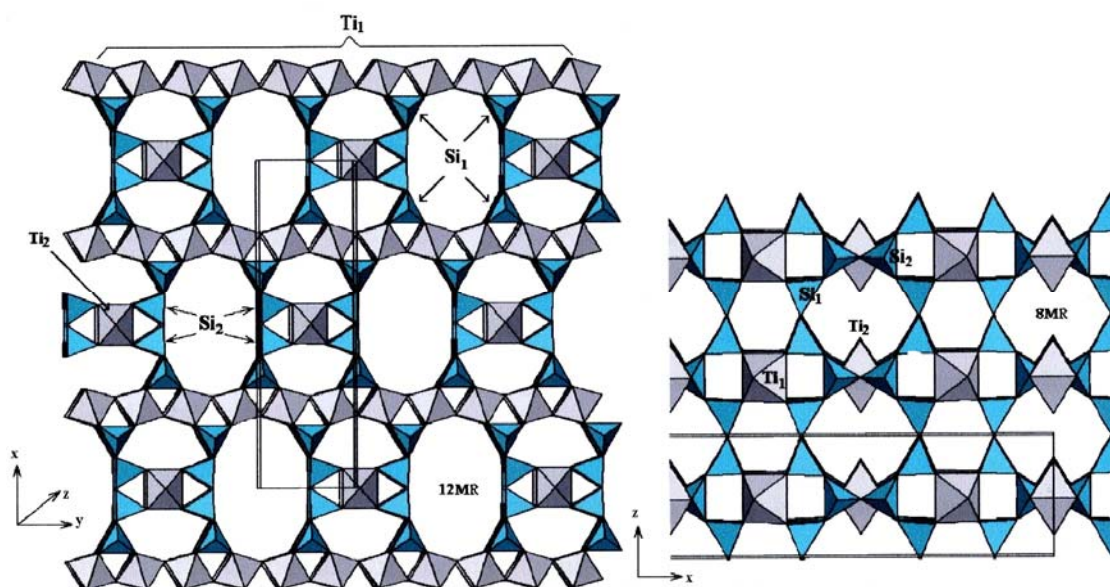


Figura 1.3 – Diagrama esquemático da estrutura do ETS-4. O Ti^{4+} apresenta-se em geometria octaédrica (Ti_1) e em geometria semi-octaédrica/bipiramidal quadrada (Ti_2) [63].

Outros titanossilicatos microporosos classificados como peneiros moleculares de poros pequenos são os minerais penkvilksite $\text{Na}_4[\text{Ti}_2\text{Si}_8\text{O}_{22}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [65,66], vinogradovite $\text{Na}_8[\text{Ti}_8\text{Si}_{16}\text{O}_{52}]$ [67] e nenadkevichite $(\text{Na},\text{Ca})[(\text{Nb}_{1-x},\text{Ti}_x)\text{Si}_2\text{O}_7] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [68]. Este último, embora tenha sido descoberto na Rússia (Lovozero) [69], também foi encontrado noutros lugares apresentando variações no teor em titânio e nióbio, ocorrendo mesmo situações em que o mineral não tem nióbio, como acontece com o titanossilicato microporoso labuntsovite $(\text{Na},\text{K},\text{Ba})\text{TiSi}_2\text{O}_7 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ [70]. Os análogos sintéticos da nenadkevichite apenas com titânio e com razões Ti/Nb entre 0.8 e 17.1 foram também obtidos por Rocha e colaboradores [71,72]. Entretanto, foram sintetizados novos titanossilicatos microporosos, com e sem análogos naturais. Como exemplo, refira-se o caso da síntese de dois peneiros moleculares de poros pequenos com estruturas análogas às dos minerais vinogradovite e pharmacosiderite [73,74] ou, ainda, a síntese de dois novos titanossilicatos de sódio de composição química ideal $\text{Na}_2[\text{Ti}_2\text{O}_3\text{SiO}_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Na}_4[\text{Ti}_2\text{Si}_8\text{O}_{22}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (denominado AM-1 ou JDF-L1) que apresentam, respectivamente, estruturas constituídas por redes tridimensionais e bidimensionais [59,75,76]. O AM-1 é o primeiro material sintético, relacionado com zeólitos, a ter titânio pentacoordenado em geometria piramidal quadrada.

A colaboração entre as Universidades de Aveiro e de Manchester resultou na síntese e caracterização de outros titanossilicatos designados AM-n, com $n=1-4$

[59,72,77,32]. O AM-4, $\text{Na}_3(\text{Na,H})[\text{Ti}_2\text{O}_2(\text{Si}_2\text{O}_6)_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, tal como o AM-1 é um titanossilicato lamelar, que apresenta propriedades de permuta iónica. O AM-3 é um titanossilicato de sódio, $\text{Na}_4[\text{TiSi}_4\text{O}_{11}]\cdot 5\text{H}_2\text{O}$, com uma estrutura semelhante à do mineral penkvilksite, descoberto na Rússia (maciço alcalino de Lovozero e península de Kola) e no Canadá (Mont Saint-Hilaire) [65,66]. Deste mineral conhecem-se duas formas polimórficas: a ortorrômbica (penkvilksite 2O) e a monoclinica (penkvilksite 1M) [66].

O AM-2 é um titanossilicato de potássio, $\text{K}_2[\text{TiSi}_3\text{O}_9]\cdot \text{H}_2\text{O}$, que apresenta uma estrutura análoga à do mineral umbite, $\text{K}_2[\text{ZrSi}_3\text{O}_9]\cdot \text{H}_2\text{O}$, um zirconossilicato de potássio raro descoberto no maciço alcalino de Khibiny (Rússia) [78]. A sua estrutura (Figura 1.4) é constituída por uma rede tridimensional formada a partir de tetraedros SiO_4 e octaedros TiO_6 . Cada oxigénio dos vértices dos octaedros TiO_6 é partilhado pelos tetraedros SiO_4 , o que implica que não existem ligações $\text{Ti}-\text{O}-\text{Ti}$, mas só $\text{Ti}-\text{O}-\text{Si}$. Por sua vez, cada tetraedro SiO_4 está ligado, através dos oxigénios dos vértices, a dois octaedros TiO_6 e a dois outros tetraedros SiO_4 . As ligações $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}$ formam uma cadeia infinita segundo a direcção [100], com uma unidade periódica $[\text{Si}_3\text{O}_9]$ de três tetraedros. As moléculas de água e os catiões K^+ estão localizados nos espaços livres definidos pela rede tridimensional. As estruturas da umbite e a de um outro material sintético conhecido como UND-1, $\text{Na}_{2.7}\text{K}_{5.3}\text{Ti}_4\text{Si}_{12}\text{O}_{36}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ são também muito semelhantes [79]. Lin e colaboradores obtiveram também Zr-AM-2 e Zr/Ti-AM-2 análogos sintéticos do mineral umbite contendo exclusivamente zircónio ou zircónio e titânio na sua estrutura [80]. Recentemente, foram também obtidos Sn-AM-2 [81] e Hf-AM-2 [82] isoestruturais da umbite e AM-2 onde o estanho e o háfnio substituem completamente o titânio ou zircónio. Recentemente Lin e colaboradores reportaram a obtenção de um novo metalossilicato $\text{K}_4[\text{M}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}]$ ($\text{M}=\text{Ti}, \text{Sn}$) (AV-11) de poros pequenos obtido por tratamento térmico a 750 °C do material AM-2 [83]. As estruturas dos materiais AM-2 e AV-11 (figura 1.4) estão relacionadas. Em ambos os casos as cadeias infinitas de silício, que para o AV-11 têm uma periodicidade de seis tetraedros SiO_4 , são ligadas pelos octaedros MO_6 . Cada octaedro MO_6 liga-se a seis tetraedros SiO_4 de três cadeias diferentes. Na umbite as três cadeias ligam-se ao octaedro MO_6 por um, dois e três tetraedros SiO_4 , respectivamente, enquanto que no AV-11 cada cadeia liga dois tetraedros SiO_4 ao octaedro MO_6 . Anteriormente tinha já sido relatada a decomposição térmica dos materiais AM-2 em materiais densos análogos do mineral wadeite [84]. Recentemente, foi também reportado um novo titanossilicato de

sódio de poros largos designado AM-18 [85]. O AM-18 contém titânio pentacoordenado, e apresenta uma elevada estabilidade térmica e actividade catalítica tal como sintetizado.

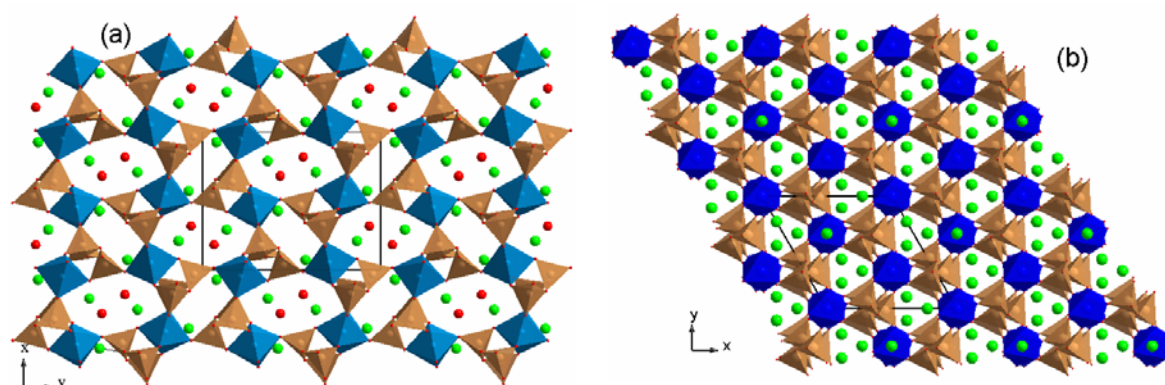


Figura 1.4 – Projecção das estruturas (a) umbite e materiais AM-2, (b) M-AV-11 (M=Ti, Sn) segundo a direcção [001]. A azul representam-se os octaedros TO_6 (T=Ti, Zr, Sn, Hf), a castanho os tetraedros SiO_4 , a verde os catiões K^+ e a vermelho os oxigénios.

Outra família de metalossilicatos é a dos zirconossilicatos, dos quais se destaca a umbite anteriormente discutida, o mineral petarasite, $Na_5[Zr_2Si_6O_{18}(Cl, OH)] \cdot 2H_2O$ e o seu análogo sintético AV-3 [80,86,87], o mineral gaydonnayite (AV-4) [80,88,89] e o mineral kostylevite (AV-8) [90,91].

Nos niobossilicatos destacam-se o mineral nenadkevichite contendo titânio e nióbio [71,72], e o AM-11 que é um niobossilicato de poros largos com estrutura desconhecida que exhibe propriedades catalíticas [92-94]. Burton e colaboradores prepararam uma série de niobossilicatos de sódio e potássio hidratados, denominados fases NbSi-Na, 6.0 e 12.6 Å e fases NbSi-K, 6.05 e 10.0 Å, exibindo propriedades de permuta iónica [95]. Posteriormente os mesmos autores relataram a síntese dos niobossilicatos microporosos $Na_2H(NbO)Si_4O_{11} \cdot 1.25H_2O$, $HNb(H_2O)Si_4O_{11}(H_2O)$ e $H_{0.33}Cs_{0.66}Nb(H_2O)Si_4O_{11}$ baseados no anião $Si_8O_{22}^{12-}$ [96]. A estrutura destes três materiais, apresentada na figura 1.5 para $Na_2H(NbO)Si_4O_{11} \cdot 1.25H_2O$, baseia-se em redes tridimensionais formadas a partir da ligação dos octaedros NbO_6 a cinco tetraedros SiO_4 de três cadeias $[Si_8O_{22}^{12-}]_{\infty}$ diferentes. As cadeias infinitas formadas a partir do anião $Si_8O_{22}^{12-}$ definem canais com anéis de seis membros na direcção [100] e a sua interligação por intermédio dos octaedros NbO_6 forma os canais definidos por anéis de 8 membros. Nos poros encontram-se os catiões Na^+ , Cs^+ e H^+ que compensam a carga negativa da rede.

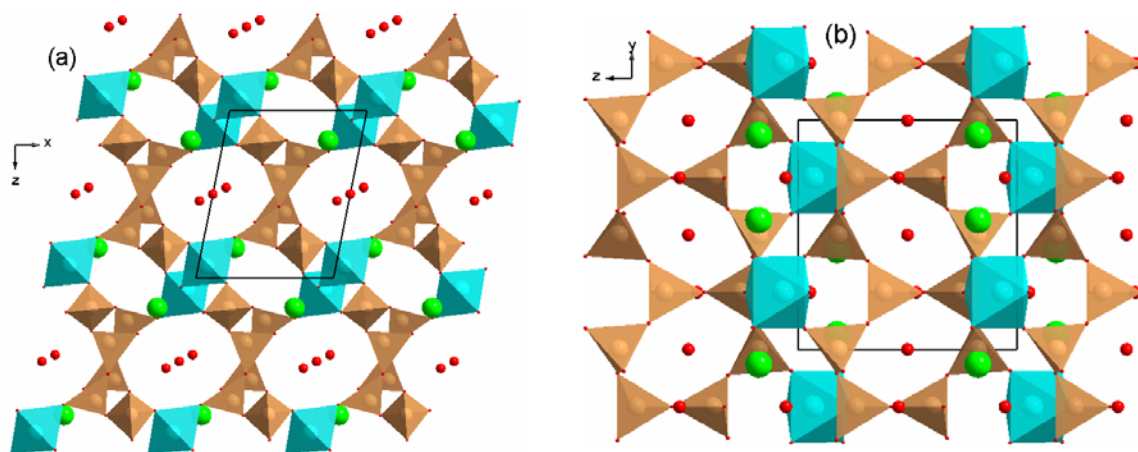


Figura 1.5 – Projecções da estrutura do material $\text{Na}_2\text{H}(\text{NbO})\text{Si}_4\text{O}_{11}\cdot 1.25\text{H}_2\text{O}$ segundo a direcção [010] (a) e [100] (b). A azul claro representam-se os octaedros $\text{NbO}_5(\text{H}_2\text{O})$, a castanho os tetraedros SiO_4 , a verde os catões Na^+ e a vermelho os oxigénios.

Os silicatos de estanho microporosos incluem os materiais Sn-A e Sn-B de composição $\text{Na}_8\text{Sn}_3\text{Si}_{12}\text{O}_{34}\cdot n\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Na}_4\text{SnSi}_4\text{O}_{12}\cdot n\text{H}_2\text{O}$ [97,98], respectivamente, relatados por Corcoran e colaboradores; o material $\text{Na}_{13.5}\text{Sn}_{10}\text{Si}_{15}\text{O}_{36}(\text{OH})_5\cdot 13.5\text{H}_2\text{O}$ com propriedades de permuta iónica [99]; o Sn-AM-2 [81] e o Sn-AV-11 [83]; um novo silicato de estanho com estrutura do zirconossilicato mineral kostylevite, designado AV-7 [100], e dois novos silicatos de estanho de sódio de poros pequenos, $\text{Na}_2\text{SnSi}_3\text{O}_9\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (AV-10) [101] e $\text{Na}_{2.26}\text{SnSi}_3\text{O}_9\text{Cl}_{0.26}\cdot x\text{H}_2\text{O}$ (AV-13) [102]. Existem também os análogos de zircónio e háfnio deste último [102].

Os vanadossilicatos microporosos conhecidos incluem o AM-6, material que possui a estrutura do ETS-10 [103], os minerais canvasite e pentagonite [104,105], dimorfos de $\text{Ca}(\text{VO})(\text{Si}_4\text{O}_{10})\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, e uma série de novos vanadossilicatos VSH-n ($n=1-16$) [106-108] dos quais o VSH-1K e o VSH-2Cs têm estruturas relacionadas com a dos minerais canvasite e pentagonite [106], respectivamente. Nestes materiais o vanádio apresenta número de coordenação 5 e geometria piramidal quadrada (canvasite e pentagonite, e materiais relacionados) ou número de coordenação 6, em geometria octaédrica distorcida, $\text{VO}_5(\text{H}_2\text{O})$ (alguns dos materiais VSH-n [107]) e octaédrica (AM-6 [103] e VSH-16Na [108]). Brandão e colaboradores reportaram os vanadossilicatos de poros largos AM-13, AM-14, AM-15 e AM-17 [109,110]. Tal como nos materiais anteriores o vanádio pode adquirir diferentes coordenações e geometrias.

Outros exemplos de silicatos metálicos micoporosos são o silicato de cálcio mineral rhodesite $\text{HKCa}_2\text{Si}_8\text{O}_{19}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [111] e o seu análogo sintético AV-2 [112], os silicatos de cobre(II) $\text{Na}[\text{Cu}_2\text{Si}_{12}\text{O}_{27}(\text{OH})_2][(\text{AOH})(\text{NaOH})(\text{H}_2\text{O})_6]$ ($\text{A}=\text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$) CuSH-1A [113] e o silicato de crómio(III) de poros largos AV-15 [114].

1.5 – Materiais micoporosos contendo terras raras

Os primeiros estudos que relatam a fotoluminescência de materiais micoporosos dopados com terras raras foram publicados por Arakawa e colaboradores em 1979 [115,116]. Nestes trabalhos, os autores doparam o zeólito Y com Eu^{3+} (via permuta iónica) e verificaram que o material dopado apresenta emissão de luz visível associada ao ião Eu^{3+} . Quando desidrataram o material a 300°C observaram uma emissão centrada a ca. 445 nm, característica do ião Eu^{2+} . Estas observações permitiram provar que quando este material é desidratado há libertação de oxigénio, e quando é re-hidratado há libertação de hidrogénio. Posteriormente, vários foram os trabalhos publicados sobre zeólitos dopados com terras raras, com especial incidência no zeólito Y. O zeólito Y dopado com terras raras também foi caracterizado por outras técnicas de análise, nomeadamente, difracção de raios-X [117], e espectroscopias de EXAFS [118–120], XANES [121], infravermelho (FTIR) [122] e ressonância magnética nuclear (RMN) [123,124]. Diversos artigos relatam a luminescência do zeólito Y dopado com Eu^{3+} [125–129]. De um modo geral, em todos estes artigos o ião Eu^{3+} é utilizado como sonda estrutural, possibilitando a monitorização da posição final ocupada pelo ião terra rara nas cavidades zeolíticas. Recentemente, têm surgido trabalhos [130–132] que relatam a incorporação de outras terras raras (como por exemplo o Tb^{3+}) no zeólito Y, o que potencia a sua utilização, por exemplo, em dispositivos emissores de luz branca como relatado por Chen e colaboradores [132]. O zeólito Y dopado com Gd^{3+} foi reportado como agente de contraste, em imagens de ressonância magnética, para o tracto gastrointestinal [133-136].

O zeólito X dopado com terras raras foi utilizado pela primeira vez como precursor de novos materiais luminescentes em 1997 por Fujimoto e colaboradores [137]. Neste trabalho é apresentado um novo método que permite obter uma dispersão homogénea de terras raras em sílica vítrea, utilizando para tal o zeólito X dopado com Nd^{3+} . Os iões Nd^{3+}

ocupam uma posição bem definida no zeólito X desidratado, desta forma não se observa diminuição da intensidade de luminescência com o aumento da concentração de Nd^{3+} , uma vez que não são favorecidas as condições para a existência de agregados de neodímio. Este novo método permitiu um aumento no rendimento quântico de *ca.* 43%. O zeólito X também foi dopado com outras terras raras, nomeadamente, Eu^{3+} [138, 139], La^{3+} [140], Ce^{3+} [141] e $\text{Ce}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$ [142]. Entretanto outros zeólitos também foram dopados com terras raras, nomeadamente, mordenite, ZSM-5, zeólito A, chabazite, ZK-4, EMC-2, e rho [143–147]. Nestes estudos, a luminescência tem permitido sondar o ambiente local e estado de oxidação da terra rara nos zeólitos. Para além disso, esta técnica permite estudar o efeito do tratamento térmico na posição ocupada pelos iões terra rara.

A procura de novos materiais luminescentes, o baixo custo de produção dos zeólitos, e o desempenho óptico apresentado por alguns materiais microporosos dopados com terras raras, são algumas das razões que motivaram os investigadores da Philips Research Laboratories a sugerirem estes materiais como precursores de futuros luminóforos comerciais a utilizar em dispositivos de iluminação e imagem [148, 149]. A eficiência destes materiais pode ser melhorada maximizando a absorção de energia por parte do lantanídeo activo e minimizando a ocorrência de transições não-radiativas provocadas pela coordenação/proximidade das moléculas de água zeolíticas. O aumento de energia por parte do lantanídeo activo pode ser conseguido através de transferência de energia de um componente com um secção eficaz de absorção superior na região de interesse. Esse componente pode ser outro lantanídeo, como acontece no sistema $\text{Ce}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$ [142], ou uma molécula orgânica na qual o lantanídeo pode ser encapsulado [150-154]. Neste último caso obtêm-se materiais híbridos baseados em zeólitos nos quais se reduz também o efeito negativo das moléculas de água. Uma outra forma de eliminar o efeito das moléculas de água consiste em fazer colapsar a estrutura zeolítica obtendo uma fase mais densa [139].

Rocha e colaboradores doparam o ETS-10 com Eu^{3+} [156] e Er^{3+} [157] por permuta iónica de Na^+ e K^+ e estudaram as propriedades de luminescência dos materiais resultantes. Apenas o material Eu^{3+} -ETS-10 é opticamente activo, mesmo à temperatura ambiente. No entanto, a presença de moléculas de água no interior dos canais do ETS-10 torna a emissão muito pouco eficiente [156]. Após calcinação a temperaturas superiores a 700 °C o ETS-10 dopado com Eu^{3+} e Er^{3+} transforma-se em titanossilicatos densos, análogos do mineral

narsarsukite, os quais apresentam propriedades de luminescência interessantes, em particular a narsarsukite dopada com Er^{3+} exibe uma emissão significativa à temperatura ambiente [156,158]. De igual forma, foi preparado o zirconossilicato denso análogo do mineral wadeite dopado com Eu^{3+} obtido por tratamento térmico a 1100 °C da umbite sintética permutada com Eu^{3+} [159].

Alguns silicatos microporosos contendo elementos terras raras em quantidades estequiométricas nas suas redes têm sido relatados, nomeadamente os materiais AV-1 [160,112] e AV-5 [161], análogos sintéticos do mineral montregianite $\text{Na}_4\text{K}_2\text{Y}_2\text{Si}_{16}\text{O}_{38}\cdot 10\text{H}_2\text{O}$ [162] contendo, respectivamente, ítrio e cério. Outro exemplo é o mineral sazhinite $\text{Na}_2\text{CeSi}_6\text{O}_{14}(\text{OH})\cdot n\text{H}_2\text{O}$ [163] e os materiais sintéticos com estruturas relacionadas $\text{Na}_{4.8}\text{Ce}_2\text{Si}_{12}\text{O}_{30}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [164], $\text{K}_3(\text{NdSi}_6\text{O}_{15})\cdot x(\text{H}_2\text{O})$, ($x=2, 0$) [165,166] e $\text{Na}_3\text{NdSi}_6\text{O}_{15}\cdot 2(\text{H}_2\text{O})$ [167]. Os minerais gerenite $(\text{Ca},\text{Na})_2(\text{Y},\text{RE})_3\text{Si}_6\text{O}_{18}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [168] e kainosite $\text{Ca}_2(\text{Y},\text{RE})_2\text{Si}_4\text{O}_{12}\text{CO}_3\text{H}_2\text{O}$ [169] também têm estruturas tridimensionais microporosas (poros definidos por anéis de seis membros). Os minerais sazykinaite-(Y), $\text{Na}_5\text{YZrSi}_6\text{O}_{18}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, e pyatenkoite-(Y) (análogo isoestrutural no qual o Zr^{4+} é substituído por Ti^{4+}) são materiais microporosos que contêm metais de transição e elementos terras raras (ambos em geometria octaédrica) na sua rede cristalina [170].

Recentemente foram sintetizados em Aveiro os silicatos lamelares de terras raras AV-22 $\text{K}_3[\text{M}_{1-a}\text{Ln}_a\text{Si}_3\text{O}_8(\text{OH})_2]$ ($\text{M}=\text{Y}^{3+}$, Tb^{3+} ; $\text{Ln}=\text{Eu}^{3+}$, Er^{3+} , Tb^{3+} , Gd^{3+}), com propriedades de luminescência interessantes [171].

Nos últimos anos têm sido sintetizados diversos materiais com estruturas tridimensionais microporosas baseados em polímeros de coordenação de terras raras, alguns dos quais exibem propriedades de luminescência [172,173].

1.6 – Bibliografia

- [1] D. W. Breck, Zeolite Molecular Sieves (Krieger Publishing Company, Florida, 1984).
- [2] R. M. Barrer, Hydrothermal Chemistry of Zeolites (Academic Press, London, 1982)
- [3] R. Szostak, Molecular Sieves Principles of Synthesis and Identification (Van Nostrand Reinhold, New York, 1989).
- [4] A. F. Cronstedt, Akad. Handl. Stockholm **17**, 120 (1756).
- [5] P. K. Maher, F. D. Hunter, J. Scherzer, Adv. Chem. Ser. **101**, 266 (1971).
- [6] W. Loewenstein, Am. Mineral. **39**, 92 (1954).
- [7] J. V. Smith, Chem. Rev. **88**, 149 (1988).
- [8] E. M. Flanigen, J. M. Bennett, R. W. Grose, J. P. Cohen, R. L. Patton, R. L. Kirchner, J. V. Smith, Nature **271**, 512 (1978).
- [9] S. T. Wilson, S. Oak, B. M. Lok, E. M. Flanigen e W. Plains, US Patent 4310440 (1982).
- [10] S. T. Wilson, B. M. Lok, C. A. Messina T. R. Cannan, E. M. Flanigen, J. Am. Chem. Soc. **104**, 1146 (1982).
- [11] B. M. Lok, C. A. Messina, R. T. Gajek, T. R. Cannan e E. M. Flanigen, US patent 4440871 (1984).
- [12] B. M. Lok, C. A. Messina, R. L. Patton, R. T. Gajek, T. R. Cannan, E. M. Flanigen, J. Am. Chem. Soc. **106**, 6092 (1984).
- [13] S. T. Wilson, S. Oak e E. M. Flanigen, US Patent 4567029 (1986).
- [14] E. M. Flanigen, B. M. Lok, R. L. Patton, S. T. Wilson, Pure Appl. Chem. **58**, 1351 (1986.)
- [15] B. M. Wechuysen, R. R. Rao, J. A. Martens, R. A. Schoonheydt, Eur. J. Inorg. Chem., 565 (1999).
- [16] E. M. Flanigen, R. L. Patton, S. T. Wilson, Stud. Surf. Sci. Catal. **13**, 37 (1988).
- [17] J. B. Parise, Inorg. Chem. **24**, 4312 (1985).
- [18] G. Yang, L. Li, J. Chen, R. Xu, J. Chem. Soc. Chem. Commun. **13**, 810 (1989).
- [19] J. Chen, L. Li, G. Yang, R. Xu, J. Chem. Soc. Chem. Commun. **17**, 1217 (1989).
- [20] R. M. Dessau, J. L. Schlenker e J. B. Higgins, Zeolites **10**, 552 (1990).
- [21] M. E. Davis, C. Saldarriaga, C. Montes, J. Garces e C. Crowder, Nature **331**, 698 (1988).

-
- [22] M. Estermann, L. B. McCusker, Ch. Baerlocher, A. Merrouche e H. Kessler, *Nature* **352**, 320 (1991).
- [23] C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, J. C. Vartuli e J. S. Beck, *Nature* **359**, 710 (1992).
- [24] U. Ciesla, F. Schüth, *Micropor. Mesopor. Mater.* **27**, 131 (1999).
- [25] J. H. Wang, S. H. Feng, R. R. Xu, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **39**, 143 (1989).
- [26] S. L. Suib, L. McCurdy, D. I. Potter e C. L. O'Young, *Chem. Comm.*, 1213 (1992).
- [27] Y. F. Shen, R. P. Zerger, R. N. DeGuzman, S. L. Suib, L. McCurdy, D. I. Potter e C. L. O'Young, *Science* **260**, 511 (1993).
- [28] S. A. Schunk, F. Schüth *Molecular Sieves, Science and Technology*, Vol. 1-Synthesis, editado por H. G. Karge, J. Weitkamp (Springer, Berlin, 1998).
- [29] M. Nyman, A. Tripathi, J. B. Parise, R. S. Maxwell, W. T. Harrison, T. M. Nenoff, *J. Am. Chem. Soc.* **123**, 1529 (2001).
- [30] M. Nyman, A. Tripathi, J. B. Parise, R. S. Maxwell, T. M. Nenoff, *J. Am. Chem. Soc.* **124**, 1704 (2002).
- [31] A. K. Cheetham, G. Férey T. Loiseau, *Angew. Chem. Int. Ed.* **38**, 3268 (1999).
- [32] J. Rocha, M. W. Anderson, *Eur. J. Inorg. Chem.* 801 (2000).
- [33] R. C. Haushalter, L. A. Mundi, *Chem. Mater.* **4**, 31 (1992).
- [34] G. Costentin, A. Leclaire, M. M. Borel, A. Grandin, B. Raveau, *Rev. Inorg. Chem.* **13**, 77 (1993).
- [35] M. I. Khan, R. C. Haushalter, C. J. O'Connor, C. Tao e J. Zubieta, *Chem. Mater.* **7**, 593 (1995).
- [36] M. I. Khan, L. M. Meyer, R. C. Haushalter, A. L. Schweitzer, J. Zubieta e J. L. Dye, *Chem. Mater.* **8**, 43 (1996).
- [37] V. Soghomonian, Q. Chen, R. Haushalter, J. Zubieta e J. O'Connor, *Science* **259**, 1596 (1993).
- [38] S. Natarajan, M. P. Attfield, A. K. Cheetham, *Angew. Chem. Int. Ed.* **36**, 978 (1997).
- [39] S. Natarajan, A. K. Cheetham, *Chem. Commun.*, 1089 (1997).
- [40] D. R. Corbin, J. F. Whitney, W. C. Fultz, G. D. Stucky, M. M. Eddy, A. K. Cheetham, *Inorg. Chem.* **25**, 2280 (1986).
- [41] E. Kemnitz, M. Wloka, S. I. Trojanov, A. Stiewe, *Angew. Chem. Int. Ed.* **35**, 2677 (1996).

- [42] A. I. Bortun, S. A. Khainakov, L. N. Bortun, D. M. Poojary, J. Rodriguez, J. R. Garcia, A. Clearfield, *Chem. Mater.* **9**, 1805 (1997).
- [43] N. Guillou, Q. Gao, M. Nogues, R. E. Morris, M. Hervieu, G. Férey, A. K. Cheetham, *C.R. Acad. Sci. Ser. IIC* **2**, 387 (1999).
- [44] N. Rajic, A. Ristic, V. Kaucic, *Zeolites* **17**, 304 (1996).
- [45] X. Tang, A. Lacchgar, *Inorg. Chem.* **37**, 6181 (1998).
- [46] J. Chen, R. H. Jones, S. Natarajan, M. B. Hursthouse, J. M. Thomas, *Angew. Chem. Int. Ed.* **33**, 639 (1994).
- [47] P. S. Halasyamani, M. J. Drewitt, D. O'Hare, *Chem. Commun.* 867 (1997).
- [48] R. N. Devi, K. Vidyasagar, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 3013 (1998).
- [49] W. T. A. Harrison, T. E. Gier, G. D. Stucky, *J. Solid State Chem.* **115**, 373 (1995).
- [50] R. L. Bedard, S. T. Wilson, L. D. Vail, J. M. Bennett, E. M. Flanigen, *Stud. Surf. Sci. Catal. A* **49**, 375 (1989).
- [51] C. L. Cahill, J. B. Parise, *Chem. Commun.* 1715 (1998).
- [52] J. D. Martin, K. B. Greenwood, *Angew. Chem. Int. Ed.* **36**, 2072 (1997).
- [53] J. Weitkamp, S. Ernst, F. Cubero, F. Wester, W. Schnick, *Adv. Mater.* **9**, 247 (1997).
- [54] H. Huppertz, W. Schnick, *Angew. Chem. Int. Ed.* **36**, 2651 (1997).
- [55] M. Orth, R. D. Hoffmann, R. Pottgen, W. Schnick, *Chem. Eur. J.* **7**, 2791 (2001).
- [56] S. M. Kuznicki, US Patent 4853202 (1989).
- [57] S. M. Kuznicki, US Patent 4938989 (1990).
- [58] M. W. Anderson, O. Terasaki, T. Oshuna, A. Philippou, S. P. Mackay, A. Ferreira, J. Rocha, S. Lidin, *Nature* **367**, 347 (1994).
- [59] M. W. Anderson, O. Terasaki, T. Oshuna, P. J. O'Malley, A. Philippou, S. P. Mackay, A. Ferreira, J. Rocha, S. Lidin, *Philos. Mag. B* **71**, 813 (1995).
- [60] X. Wang, A. J. Jacobson, *Chem. Commun.* 973 (1999).
- [61] G. Sankar, R. G. Bell, J. M. Thomas, M. W. Anderson, P. A. Wrigth, J. Rocha, A. Ferreira, *J. Phys. Chem.* **100**, 449 (1996).
- [62] P. A. Sandomirskii, N. V. Belov, *Sov. Phys. Crystallogr.* **24**, 686 (1979).
- [63] G. Cruciani, P. De Luca, A. Nastro, P. Pattison, *Micropor. Mesopor. Mater.* **21**, 143 (1998).
- [64] S. Nair, H. Jeong, A. Chandrasekaran, C. M. Braunbarth, M. Tsapatsis, S. M. Kuznicki, *Chem. Mater.* **13**, 4247 (2001).

-
- [65] I. V. Bussen, Y. P. Men'shikov, A. N. Mer'kov, A. P. Nedorezova, Y. I. Uspenskays e A. P. Khomyakov, *Doklady Akad. Nauk SSSR* **217**, 126 (1974).
- [66] S. Merlino, M. Pasero, G. Artioli e A. P. Khomyakov, *Amer. Min.* **79**, 1185 (1994).
- [67] R. K. Rastsvetaeva e V. I. Andrianov, *Sov. Phys. Crystallogr.* **29**, 403 (1984).
- [68] P. G. Perrault, C. Boucher, J. Vicat, E. Cannillo e G. Rossi, *Acta Cryst. Sect. B* **29**, 1432 (1973).
- [69] M. V. Kouzmenko e M. E. Kazakova, *Dokla. Akad. Nauk SSSR* **100**, 1159 (1955).
- [70] E. I. Semenov, *Trudy IMGRE Akad. Nauk SSSR* **2**, 102 (1959).
- [71] J. Rocha, P. Brandão, Z. Lin, A. P. Esculcas, A. Ferreira, M. W. Anderson, *J. Phys. Chem. B* **100**, 7114 (1996).
- [72] Z. Lin, J. Rocha, P. Brandão, A. Ferreira, A. P. Esculcas, J. D. Pedrosa de Jesus, A. Philippou, M. W. Anderson, *J. Phys. Chem. B* **101**, 7114 (1997).
- [73] D. M. Chapman e A. L. Roe, *Zeolites* **10**, 730 (1990).
- [74] D. M. Chapman, US Patent 5015453 (1991).
- [75] D. M. Poojary, R. A. Cahill e A. Clearfield, *Chem. Mater.* **6**, 2364 (1994).
- [76] M. A. Roberts, G. Sankar, J. M. Thomas, R. H. Jones, H. Du, J. Shen, W. Pang, R. Xu, *Nature*, **381**, 401 (1996).
- [77] M. S. Dadachov, J. Rocha, A. Ferreira e M. W. Anderson, *Chem. Commun.* 2371 (1997).
- [78] G. D. Ilyushin, *Inorg. Mater.* **29**, 853 (1993).
- [79] X. Liu, M. Shang e J. K. Thomas, *Micropor. Mesopor. Mater.* **10**, 273 (1997).
- [80] Z. Lin, J. Rocha, P. Ferreira, A. Thursfield, J. R. Agger, M. W. Anderson, *J. Phys. Chem. B* **103**, 957 (1999).
- [81] Z. Lin, J. Rocha, A. Valente, *Chem. Commun.* 2489 (1999).
- [82] Z. Lin, J. Rocha, *Stud. Surf. Sci. Catal. A&B* **142**, 319 (2002).
- [83] Z. Lin, A. Ferreira, J. Rocha, *J. Solid State Chem.* **175**, 258 (2003).
- [84] P. Ferreira, A. Ferreira, J. Rocha, M.R. Soares, *Chem. Mater.* **13**, 355 (2001).
- [85] P. Brandão, A. Valente, A. Philippou, A. Ferreira, M. W. Anderson, J. Rocha, *J. Mater. Chem.* **12**, 3819 (2002).
- [86] S. Ghose, C. Wan e G. Y. Chao, *Can. Mineral.* **18**, 503 (1980).
- [87] J. Rocha, P. Ferreira, Z. Lin, J. R. Agger e M. W. Anderson, *Chem. Commun.* 1269 (1998).

- [88] S. R. Jale, A. Ojo e F. R. Fitch, *Chem. Commun.* 411 (1999).
- [89] A. I. Bortun, L. N. Bortun e A. Clearfield, *Chem. Mater.* **9**, 1854 (1997).
- [90] G. D. Ilyushin, A. P. Khomyakov, N. G. Shumyatskaya, A. A. Voronkov, N. N. Nevskii, V. V. Iliukhin, N. V. Belov, *Sov. Phys. Dokl.*, **26**, 118 (1981).
- [91] P. Ferreira, A. Ferreira, J. Rocha, M. R. Soares, *Chem. Mater.* **13**, 355 (2001).
- [92] J. Rocha, P. Brandão, A. Philippou, M. W. Anderson, *Chem. Commun.* 2687 (1998).
- [93] A. Philippou, P. Brandao, A. Ghanbari-Siahkali, J. Dwyer, J. Rocha, M. W. Anderson, *Appl. Catal. A-Gen.* **207**, 229 (2001).
- [94] P. Brandao, A. Philippou, J. Rocha, M. W. Anderson, *Catal. Lett.* **80** 99 (2002).
- [95] A I Bortun, L N Bortun, S A Khainakov, A Clearfield, C Trobajo, J R Garcia Solvent Extr. Ion Exch. **17** 649 (1999).
- [96] M. A. Salvado, P. Pertierra, S. Garcia-Granda, S. A. Khainakov, J. R. Garcia, A. I. Bortun, A. Clearfield, *Inorg. Chem.* **40**, 4368 (2001).
- [97] E. W. Corcoran Jr. e D. E. W. Vaughan, *Solid State Ionics* **32-33**, 423 (1989).
- [98] E. W. Corcoran Jr., J. M. Newsam, H. E. King Jr. e D. E. Waughan, *ACS Symp. Ser.* **398**, 603 (1989).
- [99] A. Dyer, J. J. Jafar, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 2639 (1991).
- [100] Z. Lin, J. Rocha, J. D. Pedrosa de Jesus, A. Ferreira, *J. Mater. Chem.* **10**, 1353 (2000).
- [101] A. Ferreira, Z. Lin, J. Rocha, C. M. Morais, M. Lopes, C. Fernandez, *Inor. Chem.* **40**, 3330 (2001).
- [102] A. Ferreira, Z. Lin, M. R. Soares, J. Rocha, *Inorg. Chim. Acta* **356**, 19 (2003).
- [103] J. Rocha, P. Brandão, Z. Lin, M. W. Anderson, V. Alfredsson e O. Terasaki, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **36**, 100 (1997).
- [104] H. T. Evans Jr., *Amer. Mineral.*, Sect. B **58**, 412 (1973).
- [105] R. Rinaldi, J. J. Pluth e J. V. Smith, *Acta Crystallogr.*, Sect. B **31**, 1598 (1975).
- [106] X. Wang, L. Liu, A. J. Jacobson, *Angew. Chem. Int. Ed.* **40**, 2174 (2001).
- [107] X. Wang, L. Liu, A. J. Jacobson, *J. Am. Chem. Soc.* **124**, 7812 (2002).
- [108] J. Huang, X. Wang, L. Liu, A. J. Jacobson, *Solid State Sciences* **4**, 1193 (2002).
- [109] P. Brandão, H. Hanif, A. Philippou, A. Ferreira, P. Ribeiro-Claro, J. Rocha, M.W. Anderson, *Chem. Mater.* **14**, 1053 (2002).

-
- [110] P. Brandão, A. Valente, A. Philippou, A. Ferreira, M. W. Anderson, J. Rocha, *Eur. J. Inorg. Chem.* 1175 (2003).
- [111] K. F. Hesse, F. Z. Liebau, *Kristallogr.* 199, 25 (1992).
- [112] J. Rocha, P. Ferreira, Z. Lin, P. Brandão, A. Ferreira, J. D. Pedrosa de Jesus, *J. Phys. Chem. B* **102**, 4739 (1998).
- [113] X. Wang, L. Liu, A. J. Jacobson, *Angew. Chem. Int. Ed.* **42**, 2044 (2003).
- [114] P. Brandão, A. Valente, A. Ferreira, V. S. Amaral, J. Rocha, *Micropor. Mesopor. Mater.* **69**, 209 (2004).
- [115] T. Arakawa, T. Takata, G.-Y. Adachi, J. Shiokawa, *J. Lumin.* **20**, 325 (1979).
- [116] T. Arakawa, T. Takata, G.-Y. Adachi, J. Shiokawa, *J. C. S. Chem. Comm.* 453 (1979).
- [117] J. G. Nery, M. V. Giotto, Y. P. Mascarenhas, D. Cardoso, F. M. Z. Zotin, E. F. S. Aguiar, *Micropor. Mesopor. Mater.* **41**, 281 (2000).
- [118] F. J. Berry, M. Carbucicchio, A. Chiari, C. Johnson, E. A. Moore, M. Mortimer, F. F. F. Vetel, *J. Mater. Chem.* **10**, 2131 (2000).
- [119] F. J. Berry, J. F. Marco, A. T. Steel, *J. Alloys Compounds* **194**, 167 (1993).
- [120] S. L. Suib, R. P. Zerger, G. D. Stucky, T. I. Morrison, G. K. Shenoy, *J. Chem. Phys.* **80**, 2203 (1984).
- [121] F. J. Berry, J. F. Marco, A. T. Steel, *Zeolites* **14**, 344 (1994).
- [122] E. F. S. Aguiar, V. L. D. Camarin, F. M. Z. Zotin, R. L. C. Santos, *Micropor. Mesopor. Mater.* **25**, 25 (1998).
- [123] H. Winkler, K.-H. Steinberg, G. Kapphahn, *J. Colloid Interface Sci.* **98**, 144 (1984).
- [124] I. Bresinska, K. J. Balkus, Jr., *J. Phys. Chem.* **98**, 12989 (1994).
- [125] M. D. Baker, M. M. Olken, G. A. Ozin, *J. Am. Chem. Soc.* **110**, 5709 (1988).
- [126] M. W. Anderson, M. L. Occelli, S. L. Suib, *J. Catalysis* **118**, 31 (1989).
- [127] I. L. V. Rosa, O. A. Serra, E. J. Nassar, *J. Lumin.* **72-74**, 532 (1997).
- [128] S. Lee, H. Hwang, P. Kim, D. J. Jang, *Catalysis Lett.* **57**, 221 (1999).
- [129] G. L. Baugis, H. F. Brito, W. Oliveira, F. R. Castro, E. F. S. Aguiar, *Micropor. Mesopor. Mater.* **49**, 179 (2001).
- [130] S. B. Hong, J. S. Seo, C. H. Pyun, C. H. Kim, Y. S. Uh, *Catalysis Lett.* **30**, 87 (1995).
- [131] S. B. Hong, E. W. Shin, S. H. Moon, Y. S. Uh, *Reaction Kinetics Catalysis Lett.* **57**, 291 (1996).

- [132] W. Chen, R. Sammynaiken, Y. Huang, J. Applied Phys. **88**, 1424 (2000).
- [133] K. J. Balkus, A. D. Sherry, S. W. Young. US Patent 5122363A (1992).
- [134] I. Bresinska, K. J. Balkus, J. Phys. Chem. **98**, 12989 (1994).
- [135] S. K. Sur, J. F. Heinsbergen, R. G. Bryant, J. Magn. Reson. A **103**, 27 (1993).
- [136] C. Platas-Iglesias, L. V. Elst, W. Zhou, R. N. Muller, C. F. G. C. Geraldes, T. Maschmeyer, J. A. Peters, Chem. Eur. J. **8**, 5121 (2002).
- [137] Y. Fujimoto, M. Nakatsuka, J. Non-Cryst. Solids **215**, 182 (1997).
- [138] C. Borgmann, J. Sauer, T. Jüstel, U. Kynast, F. Schüth, Proc. 12th International Zeolite Conference 2241 (1999).
- [139] C. Borgmann, J. Sauer, T. Jüstel, U. Kynast, F. Schüth, Adv. Mater. **11**, 45 (1999).
- [140] J. G. Dexpert, C. Picard, A. Taurines, J. Inclusion Phenomena Macrocyclic Chem. **39**, 261 (2001).
- [141] U. Kynast, V. Weiler, Adv. Mater. **6**, 937 (1994).
- [142] T. Jüstel, D. U. Wiechert, C. Lau, D. Sendor, U. Kynast, Adv. Funct. Mater. **11**, 105 (2001).
- [143] S. B. Hong, J. Phys. Chem. B **105**, 11961 (2001).
- [144] M. Alvaro, V. Fornés, S. García, H. García, J. C. Scaiano, J. Phys. Chem. B **102**, 8744 (1998).
- [145] S. B. Hong, E. W. Shin, S. H. Moon, C.-H. Pyun, C.-H. Kim, Y. S. Uh, J. Phys. Chem. **99**, 12274 (1995).
- [146] O. A. Serra, E. J. Nassar, G. Zapparolli, I. L. V. Rosa, J. Alloys Compounds **225**, 63 (1995).
- [147] S. B. Hong, E. W. Shin, S. H. Moon, C.-H. Pyun, C.-H. Kim, Y. S. Uh, J. Phys. Chem. **99**, 12278 (1995).
- [148] T. Jüstel, H. Nikol, C. Ronda, Angew. Chem. Int. Ed. **37**, 3084 (1998).
- [149] M. Bredol, U. Kynast, C. Ronda, Adv. Mater. **3**, 361 (1991).
- [150] H. Maas, A. Currao, G. Calzaferri, Angew. Chem. Int. Ed. **41**, 2495 (2002).
- [151] D. Sendor, P. Junk, U. Kynast, Solid State Phenom. 90-91, 521 (2003).
- [152] D. Sendor, U. Kynast, Adv. Mater, **14**, 1570 (2002).
- [153] Y. Wada, T. Okudo, M. Ryo, T. Nakazawa, Y. Hasegawa, S. Yanagida, J. Am. Chem. Soc. **122**, 8583 (2000).

-
- [154] M. Ryo, Y. Wada, T. Okubo, Y. Hasegawa, S. Yanagida, *J. Phys. Chem. B* **107**, 11302 (2003).
- [155] T. M. Reineke, M. Eddaoudi, M. Fehr, D. Kelley, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **121**, 1651 (1999).
- [156] J. P. Rainho, L. D. Carlos, J. Rocha, *J. Lumin.* **87-89**, 1083 (2000).
- [157] J. Rocha, L. D. Carlos, J. P. Rainho, Z. Lin, P. Ferreira, R. M. Almeida, *J. Mater. Chem.* **10**, 1371 (2000).
- [158] J. P. Rainho, M. Pillinger, L. D. Carlos, S. J. L. Ribeiro, R. M. Almeida, J. Rocha, *J. Mater. Chem.* **12**, 1162 (2002).
- [159] J.P. Rainho, D. Ananias, Z. Lin, A. Ferreira, L.D. Carlos, J. Rocha, *J. Alloys Compounds* **374**, 185 (2004).
- [160] J. Rocha, P. Ferreira, Z. Lin, P. Brandão, A. Ferreira, J. D. Pedrosa de Jesus, *Chem. Commun.* 2103 (1997).
- [161] J. Rocha, P. Ferreira, L. D. Carlos, A. Ferreira, *Angew. Chem. Int. Ed.* **39**, 3276 (2000).
- [162] S. Ghose, P. K. Sem Gupta, C. F. Campana, *Am. Mineral*, **72**, 365 (1987).
- [163] N. G. Shumyatskaya, A. A. Voronkov, Y. A. Pyatenko, *Kristallografiya* **25**, 728 (1980).
- [164] H. K. Jeong, A. Chandrasekaran, M. Tsapatsis, *Chem. Commun.* 2398 (2002).
- [165] S. M. Haile, B. J. Wuensch, *Acta Crystal. Sec. B* **56**, 335 (2000).
- [166] S. M. Haile, B. J. Wuensch, *Acta Crystal. Sec. B* **56**, 349 (2000).
- [167] S.M. Haile, B.J. Wuensch, R.A. Laudise, J. Maier, *Acta Cryst. B* **53**, 7 (1997).
- [168] L. A. Groat, *Can. Mineral.* **36**, 801 (1998).
- [169] I. M. Rumanova, G. F. Volodina, N. V. Belov, *Sov. Phys. Crystallogr.* **11**, 485 (1967).
- [170] N. V. Chukanov, I. V. Pekov, R. K. Rastsvetaeva, *Russian Chem. Rev.* **73**, 205 (2004).
- [171] D. Ananias, M. Kostova, F. A. A. Paz, A. Ferreira, L. D. Carlos, J. Klinowski, J. Rocha, *J. Am. Chem. Soc.* **126**, 10410 (2004).
- [172] J. Rocha, L. D. Carlos, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **7**, 199 (2003).
- [173] S. Si, C. Li, R. Wang, Y. Li, *J. Mol. Struct.* **703**, 11 (2004).

2 – Iões Lantanídeos

Índice

2.1 – Introdução	25
2.2 – Estrutura electrónica e níveis de energia	27
2.3 – Transições $4f^n \rightarrow 4f^n$ e $4f^n \rightarrow 4f^{n-1}5d$	35
2.4 – Leis de decaimento e tempos de vida	38
2.5 – Transferência de energia	40
2.6 – Propriedades magnéticas	41
2.7 – Aplicações	42
2.8 – Bibliografia	48

2.1 – Introdução

De acordo com as recomendações da IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*) a série dos metais terras raras corresponde aos elementos 21 (Sc), do 39 (Y) e do 57 (La) ao 71 (Lu). Os elementos 58 (Ce) a 71 (Lu) constituem a série dos lantanídeos. A história das terras raras começou em 1787 quando o oficial sueco Carl Arrhenius descobriu um mineral pesado, de cor preta, ao qual chamou *ytterbite* (em homenagem à vila vizinha de ytterbia) [1]. Em 1794 o químico finlandês Johan Gadolin isolou da *ytterbite* uma nova “terra”, a qual conhecemos hoje como *yttria* – Y_2O_3 , representando a descoberta da primeira terra rara [1]. A produção da primeira terra rara na sua forma elementar apenas ocorreu em 1826 com a redução de *ceria* a cério por Carl Gustav Mosander [1].

O ítrio foi o primeiro dos diversos elementos terras raras extraídos a partir da *ytterbite* que posteriormente foi denominada *gadolinite* em homenagem a Gadolin. Como indicado na figura 2.1, a análise química da *gadolinite* foi responsável pela descoberta de nove membros da série das terras raras [1]. Estes são por vezes referidos como o grupo do

ítrio, do qual fazem parte os lantanídeos pesados (do térbio ao lutécio). A descoberta dos restantes (exceptuando o elemento 61 (Pm)) deveu-se, directa ou indirectamente, à sua extracção a partir do mineral *cerite* (figura 2.1) [1]. Estes elementos são por vezes referidos como o grupo do cério e constituem os lantanídeos leves (do lantânio ao gadolínio). Devido à semelhança das suas propriedades químicas foi necessário mais de um século para se identificar a totalidade dos elementos terras raras. Durante a sua descoberta ocorreram diversos enganos e controvérsias elucidados pelo esquema cronológico da figura 2.1. O último elemento, 61 (Pm), radioactivo e com uma ocorrência natural vestígil associada ao urânio [2], cuja existência foi prevista em 1913 por Moseley [1], apenas foi sintetizado em 1947 por Marinsky e colaboradores [3]. O isótopo mais estável é o ^{145}Pm ($t_{1/2} = 18$ anos) [2].

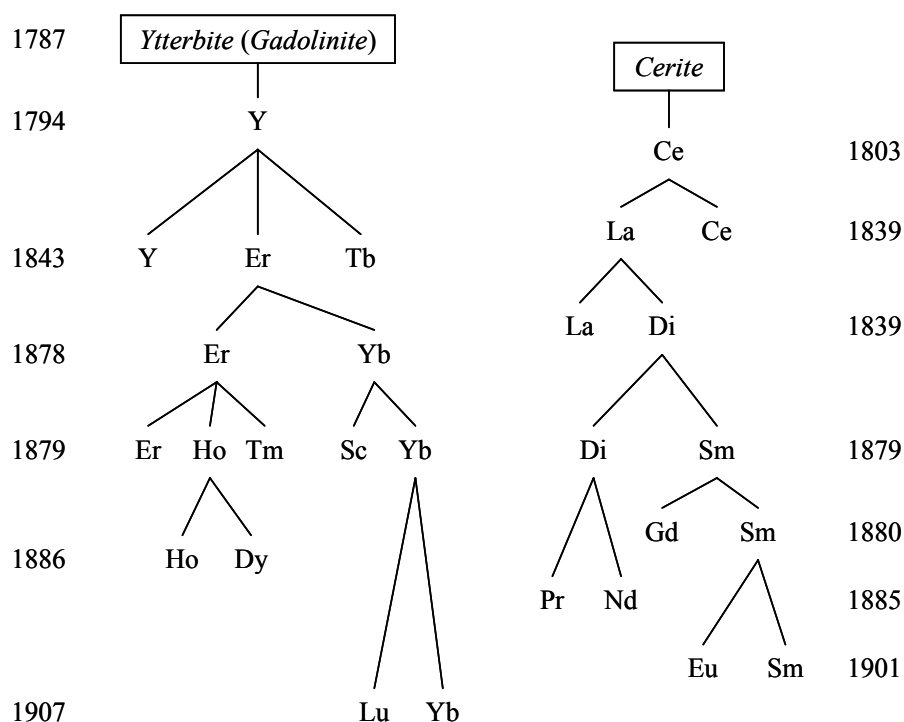


Figura 2.1 – Cronologia da descoberta (separação) dos metais terras raras. Adaptado de [1].

O termo “terras raras” foi sugerido por Gadolin: “raras” porque quando foram descobertas pensava-se existirem em quantidades diminutas na crosta terrestre; “terras” porque, enquanto óxidos, tinham a aparência de terra. Na verdade os lantanídeos (exceptuando o promécio) não são especialmente raros. O mais raro é o túlio, que é mais comum do que o bismuto, arsénio, mercúrio, cádmio ou selénio, nenhum dos quais é

normalmente considerado raro [2]. Os mais abundantes, cério, neodímio e lantânio, são mais comuns do que o chumbo [4]. Ao longo da série, observa-se que os elementos com números atômicos ímpares (núcleos menos estáveis) são significativamente menos abundantes e que os lantanídeos “pesados” são menos abundantes do que os “leves”. Apesar da sua relativa abundância a disponibilidade dos diversos elementos (na forma pura) em quantidades significativas só foi possível a partir da década de 1940, com o desenvolvimento de técnicas de separação por troca iónica [3]. Actualmente, a exploração mineira de óxidos de lantanídeos é de *ca.* 95×10^6 Kg/ano (em 2003) e as suas reservas mundiais conhecidas acendem a *ca.* 150×10^9 Kg [5].

2.2 – Estrutura electrónica e níveis de energia

Os lantanídeos caracterizam-se pelo preenchimento progressivo das orbitais 4f, apresentando no estado fundamental uma configuração electrónica [Xe] $4f^{n-1} 5d^1 6s^2$ para os átomos Ce, Gd, e Lu e [Xe] $4f^n 6s^2$ para os restantes elementos da série, onde n representa o número de electrões nas orbitais f. Para os iões Ln^{3+} (onde Ln representa qualquer dos lantanídeos ou La) a progressão na configuração electrónica é completamente regular [Xe] $4f^0$ (La), [Xe] $4f^1$ (Ce) a [Xe] $4f^{14}$ (Lu). Os metais lantanídeo e o La são fortemente electropositivos e as suas ligações podem ser consideradas puramente iónicas, em boa aproximação. A química dos lantanídeos é dominada por um único estado de oxidação (Ln^{3+}). Os estados de oxidação de Ln^{2+} e Ln^{4+} mais estáveis ocorrem para o Eu^{2+} ([Xe] $4f^7$), Yb^{2+} ([Xe] $4f^{14}$), Ce^{4+} ([Xe] $4f^0$) e Tb^{4+} ([Xe] $4f^7$), os quais correspondem a orbitais f vazias, semi- ou totalmente preenchidas. Estes estados, no entanto, não são tão estáveis como os correspondentes com estado de oxidação 3+. São ainda conhecidos os estados Pr^{4+} ([Xe] $4f^1$) e Sm^{2+} ([Xe] $4f^6$) os quais não satisfazem a condição anterior. O ítrio possui propriedades químicas e estado de oxidação (3+) semelhantes aos lantanídeos “pesados”.

Ao longo da série dos iões Ln^{3+} observa-se uma diminuição progressiva do raio iónico conhecida por contracção dos lantanídeos (figura 2.2). Este comportamento é devido à blindagem imperfeita que um electrão 4f exerce sobre os electrões 4f adicionais, provocando um aumento da carga nuclear efectiva e consequente diminuição do raio iónico com o aumento do número atómico.

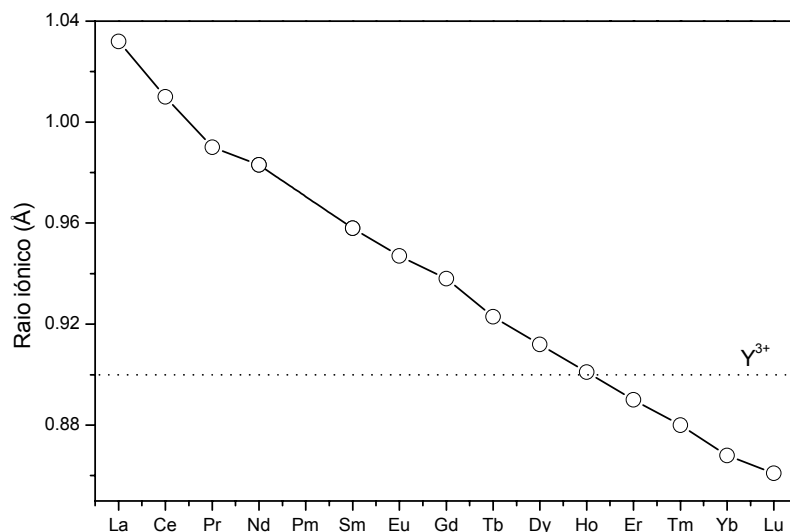


Figura 2.2 – Variação do raio iónico para os iões lantanídeo triplamente ionizados (Ln^{3+}) [6].

Um espectro de absorção de um ião lantanídeo num sólido ou numa solução revela as linhas finas das respectivas transições inter-4f. Estas aparecem devido às orbitais 4f se encontrarem eficientemente protegidas das interações com os ligandos pelas orbitais externas 5s e 5p como mostra a figura 2.3. Como resultado, o campo cristalino (campo electrostático gerado pela rede envolvente) exerce uma influência reduzida sobre os electrões f. Em contraste com as transições finas $4f \rightarrow 4f$, as medidas experimentais das transições $4f^n \rightarrow 4f^{n-1}5d$ dos lantanídeos resultam normalmente em bandas largas. Nestas, a densidade electrónica radial e angular varia induzindo oscilações no seu ambiente.

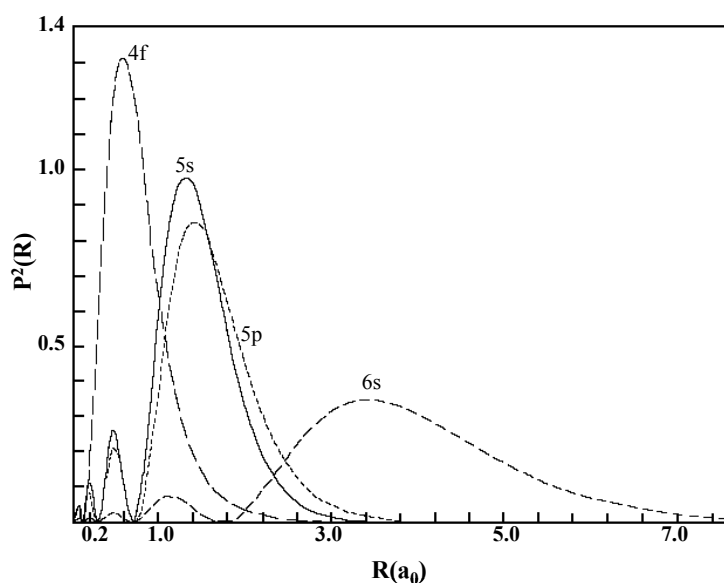


Figura 2.3 – Funções de distribuição radial das orbitais 4f, 5s, 5p e 6s para o ião Gd^{3+} [7].

A figura 2.4 mostra a complexidade dos níveis de energia para os iões lantanídeo com diferente número de electrões nas orbitais 4f. Os desdobramentos observados são maioritariamente devidos à correlação electrónica e à interacção spin-orbita. No interior de um cristal (neste caso LaF_3), os diversos níveis de energia são também desdobrados pelo efeito do campo cristalino. Este efeito é no entanto da ordem das centenas de cm^{-1} , o que demonstra a menor influência do campo cristalino na estrutura energética dos iões Ln^{3+} . Apesar disso, o ambiente local do ião tem um impacto preponderante nas transições dipolares eléctricas $4f \rightarrow 4f$, as quais são proibidas por paridade para o ião livre.

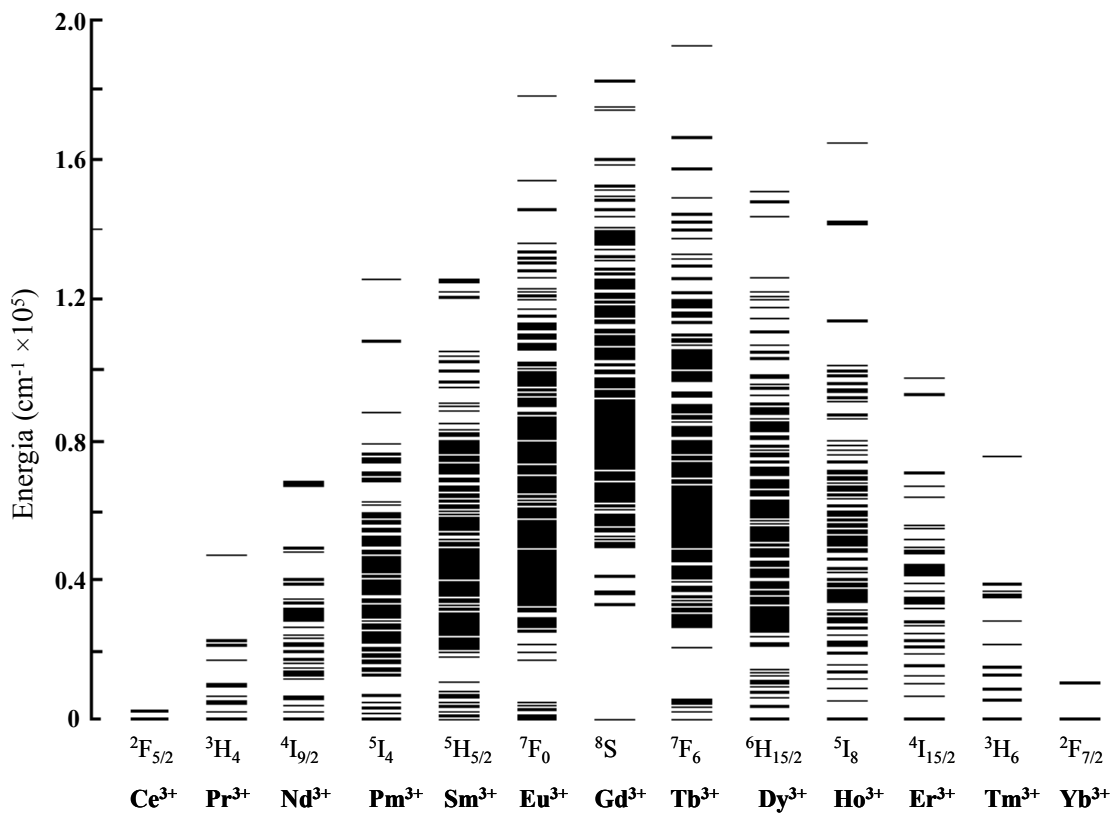


Figura 2.4 – Diagrama de energias dos iões Ln^{3+} em cristais de LnF_3 , indicando o nível fundamental para cada ião [8].

O número de estados de uma configuração com n electrões equivalentes, definido como o número de combinações possíveis a partir dos números quânticos m_l e s e tendo em conta o princípio de exclusão de Pauli é dado pela expressão:

$$\frac{(4l+2)!}{n!(4l+2-n)!} \quad (2.1)$$

Os termos de energia (multipletos) para as configurações electrónicas p^n , d^n e f^n podem ser facilmente obtidos recorrendo a um método empírico simples denominado partição de spin total [9]. Os termos obtidos são apresentados na notação de Russell-Saunders. Nesta notação, o momento angular dos electrões (\vec{l}_i) é adicionado vectorialmente originando o momento angular total \vec{L} . Da mesma forma, o acoplamento do spin dos electrões individuais (\vec{s}_i) resulta no momento total de spin \vec{S} . O acoplamento destes dois momentos resulta num momento angular total \vec{J} definido por:

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S} \quad \text{com} \quad J = \begin{cases} |S+L|, \dots, S-L \Rightarrow S > L \\ L+S, \dots, L-S \Rightarrow S \leq L \end{cases} \quad (2.2)$$

Na notação de Russel-Saunders, os números L e S definem um dos $(2S+1)(2L+1)$ termos (ou multipletos) da configuração, genericamente representada por $^{(2S+1)}L_J$, onde $2S+1$ indica a multiplicidade de spin.

A obtenção de vários multipletos descritos com os mesmos valores de L e S mostra que estes números quânticos não são suficientes para classificar individualmente cada termo de energia. Justifica-se, então, a introdução de números quânticos adicionais, genericamente representados por α , que permitem classificar cada termo individualmente [10]. Desta forma, os estados de configuração $4f^n$ podem ser bem definidos através dos estados base $|(4f^n)\alpha LSJ J_z\rangle$. Cada um destes níveis energéticos de um ião Ln^{3+} pode ser representado por um centro de gravidade, correspondente à média da energia de todas as componentes do respectivo nível. Este nível médio de energia, representado pelo Hamiltoniano de ião livre (H_F), descreve, fundamentalmente, as interacções entre os electrões da configuração $4f^n$, considerando-se nula a contribuição das restantes camadas que estão completamente preenchidas. Este Hamiltoniano pode ser escrito como:

$$H_F = \underbrace{-\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^n \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^n \frac{Ze^2}{r_i}}_{H_{Conf}} + \underbrace{\sum_{i < j} \frac{e^2}{r_{ij}}}_{H_C} + \underbrace{\sum_{i=1}^n \xi(r_i) \vec{s}_i \cdot \vec{l}_i}_{HO} \quad (2.3)$$

onde Ze^2 representa a carga efectiva de cada núcleo, r_i e r_{ij} , são respectivamente as distâncias de cada electrão ao núcleo e entre os electrões i e j , \vec{s}_i e \vec{l}_i são os momentos angulares de spin e orbital de cada electrão, e $\xi(r_i)$ é a função do acoplamento spin-órbita definida por:

$$\xi(r_i) = \frac{\hbar^2}{2m^2c^2r_i} \frac{dU(r_i)}{dr_i} \quad (2.4)$$

onde $U(r_i)$ é o potencial no qual se move o electrão i . Os dois primeiros termos do Hamiltoniano do ião livre definem o Hamiltoniano configuracional (H_{conf}) que usualmente é interpretado como a correlação entre os electrões 4f. O primeiro destes termos representa a energia cinética dos n electrões e o segundo a sua interacção Coulombiana com cada núcleo. Uma vez que estes termos são puramente radiais e contribuem equitativamente para todos os níveis energéticos, não são responsáveis pelo levantamento da degenerescência de uma dada configuração [10-12]. O terceiro termo representa a interacção entre os n electrões e o último termo traduz a interacção spin-órbita. O termo H_C não actua sobre o spin, pois tem origem numa interacção electrostática e desdobra as configurações em $(2S+1)(2L+1)$ termos ^{2S+1}L . O termo resultante da interacção spin-órbita (H_{SO}) desdobra os termos ^{2S+1}L em $(L+S, \dots, L-S)$ níveis. Desta forma, a posição dos níveis de energia $^{2S+1}L_J$ é determinada em primeira aproximação, pela soma dos termos H_C e H_{SO} . Para os lantanídeos, e para os átomos de número atómico elevado, estes dois termos são da mesma ordem de grandeza e devem ser considerados em simultâneo. Neste caso, estamos numa situação denominada acoplamento intermédio [10-13], que não é mais do que a sobreposição dos dois acoplamentos limite da teoria atómica, que são o acoplamento de Russel-Saunders e o acoplamento j-j. No acoplamento de Russel-Saunders a interacção Coulombiana é predominante e a interacção spin-órbita é tratada como uma mera perturbação, enquanto que no acoplamento j-j a situação é a inversa [10-13].

Quando o ião Ln^{3+} é inserido num determinado ambiente químico (cristal, vidro, ou solução), a simetria esférica do ião livre é destruída e cada nível espectroscópico é desdobrado pela influência do campo eléctrico assimétrico produzido por este ambiente. Este efeito é designado por efeito de Stark [14]. Assim, o Hamiltoniano do sistema total, H_T , pode ser escrito como a soma de dois termos,

$$H_T = H_F + H_{CL} \quad (2.5)$$

onde H_F é o Hamiltoniano do ião livre, descrito anteriormente e H_{CL} representa a interacção entre o ião e o ambiente local. Este último termo é responsável pela destruição da simetria esférica do ião livre e pelo desdobramento dos seus níveis energéticos num dado número de componentes J_z . Como resultado do efeito de blindagem das camadas mais externas, $5s^2$ e $5p^6$, sobre a camada $4f$, os iões lantanídeo são muito pouco afectados pelo seu ambiente local. Por isso o termo H_{CL} pode ser tratado como uma perturbação de H_F , que origina o levantamento da degenerescência dos seus níveis num máximo de $(2J+1)$ subníveis (níveis de Stark) se J for inteiro, ou $(J+1/2)$ se J for semi-inteiro [12]. O potencial de interacção entre o ião e os seus vizinhos pode ser descrito, numa primeira aproximação, por um modelo de carga pontual, onde a rede é considerada como um conjunto de cargas pontuais distribuídas pelas posições dos iões [15]. Neste contexto, é possível calcular o potencial da rede em torno do ião e a energia potencial dos electrões $4f$ sob a sua acção. Admitindo que a rede possui uma densidade de carga $\rho(\vec{R})$ e que o raio orbital dos electrões $4f$ é \vec{r}_i , a energia potencial de cada electrão na rede, num volume $d\tau$, segundo o formalismo desenvolvido por Wybourne [11], é dada por:

$$H_{CL} = -\sum_i \int \frac{e_i \rho(\vec{R})}{|\vec{R} - \vec{r}_i|} d\tau, \quad \vec{R} > \vec{r}_i \quad (2.6)$$

H_{CL} pode ser expandido em termos das funções harmónicas esféricas se a interacção entre pares de dois electrões i e j for rescrita em função dos polinómios de Legendre $P_k(\cos \omega_{ij})$ [16], onde ω_{ij} é o ângulo formado entre os raios vectores de dois electrões i e j . Deste modo é possível separar as variáveis angulares das radiais através da fórmula de Poisson:

$$\frac{1}{r_{ij}} = \frac{1}{(r_i^2 + r_j^2 - 2r_i r_j \cos \omega_{ij})^{1/2}} = \sum_{r_{>}^k} \frac{r_{<}^k}{r_{>}^{k+1}} P_k(\cos \omega_{ij}) \quad (2.7)$$

onde $r_<$ e $r_>$ são, respectivamente, o menor e o maior valor de r_i (distância de um dado electrão ao núcleo). Recorrendo ao teorema da adição de funções esféricas $Y_q^k(\vartheta_i, \varphi_i)$ [16], os polinómios de Legendre podem ser escritos do seguinte modo:

$$P_k(\cos \omega_{ij}) = \frac{4\pi}{2k+1} \sum_q Y_q^{*k}(\vartheta_i, \varphi_i) Y_q^k(\vartheta_i, \varphi_i) \quad (2.8)$$

Utilizando as expressões (2.7) e (2.8), podemos expandir H_{CL} em termos das funções harmónicas esféricas:

$$H_{CL} = - \sum_i e_i \int \rho(\vec{R}) P_k(\cos \omega_{ij}) \frac{r_<^k}{r_>^{k+1}} d\tau \quad (2.9)$$

As funções harmónicas esféricas $Y_q^k(\vartheta_i, \varphi_i)$ de ordem k , tal que $-k \leq q \leq k$ e onde as coordenadas esféricas $(r_i, \vartheta_i, \varphi_i)$ definem a posição do electrão i , podem ser escritas na forma de operadores tensoriais C_q^k , definidos por [17]:

$$C_q^k(\vartheta_i, \varphi_i) = \left(\frac{4\pi}{2k+1} \right)^{1/2} Y_q^k(\vartheta_i, \varphi_i) \quad (2.10)$$

Sabendo que C_q^k é um operador tensorial hermítico [10-13] tal que

$$C_q^{*k}(\vec{r}) = (-1)^q C_{-q}^k(\vec{r}) \quad (2.11)$$

a interacção do campo local [10,14], pode ser representada por:

$$\begin{aligned} H_{CL} &= - \sum_{k,q,i} e_i \int \rho(\vec{R}) \frac{4\pi}{2k+1} (-1)^q Y_q^k(\vartheta_i, \varphi_i) Y_{-q}^k(\vartheta_i, \varphi_i) \frac{r_<^k}{r_>^{k+1}} d\tau \\ &= - \sum_{k,q,i} e_i \int (-1)^q \rho(\vec{R}) C_q^k(\vartheta_i, \varphi_i) C_{-q}^k(\vartheta_i, \varphi_i) \frac{r_<^k}{r_>^{k+1}} d\tau \\ &= \sum B_q^k C_q^k(\vartheta_i, \varphi_i) \end{aligned} \quad (2.12)$$

com:

$$B_q^k = -e \int (-1)^q \rho(\vec{R}) C_{-q}^k(\vartheta, \varphi) \frac{r_{<}^k}{r_{>}^{k+1}} d\tau \quad (2.13)$$

Os parâmetros B_q^k são parâmetros fenomenológicos de campo local que dependem do ambiente químico em estudo. O número destes parâmetros não nulos depende do grupo pontual de simetria em torno do ião na rede, quanto mais baixa for a simetria maior será o número de parâmetros.

O número máximo de subníveis ou componentes de Stark observados num nível de energia de um ião, por efeito do campo local, depende do grupo pontual de simetria do ião na rede, como se pode verificar na tabela 2.1. Da análise destas tabelas verifica-se que o número de componentes desdobradas aumenta com a diminuição do grau de simetria do ião na rede.

Tabela 2. 1 – Desdobramentos observados em cada um dos níveis J (J inteiros ou semi-inteiros) para os 32 grupos pontuais de simetria ^a.

Sistema cristalográfico	J									
(J inteiro)	0	1	2	3	4	5	6	7	8	
Cúbico	1	1	2	3	4	4	6	6	7	
Hexagonal e Trigonal	1	2	3	5	6	7	9	10	11	
Tetragonal	1	2	4	5	7	8	10	11	13	
Triclínico, Monoclínico e ortorrômbo	1	3	5	7	9	11	13	15	17	

(J semi- inteiro)	1/2	3/2	5/2	7/2	9/2	11/2	13/2	15/2
Cúbico	1	1	2	3	3	4	5	5
Todas as outras simetrias	1	2	3	4	5	6	7	8

^a Sistema Cúbico: O_h , O , T_d , T_h , e T ; Sistema Hexagonal: D_{6h} , D_6 , C_{6v} , C_{6h} , C_6 , D_{3h} e C_{3h} ; Sistema Tetragonal: D_{4h} , D_4 , C_{4v} , C_{4h} , C_4 , D_{2d} e S_4 ; Sistema Trigonal: D_{3d} , D_3 , C_{3v} , S_6 e C_3 ; Sistema Ortorrômbico: D_{2h} , D_2 e C_{2v} ; Sistema Monoclínico: C_{2h} , C_2 e C_s (ou C_{1h}) e Sistema Triclínico: S_2 (ou C_i) e C_1 .

A figura 2.5 apresenta um esquema ilustrativo da ordem de grandeza das energias envolvidas no desdobramento de uma dada configuração, neste caso a $4f^6$ do ião Eu^{3+} .

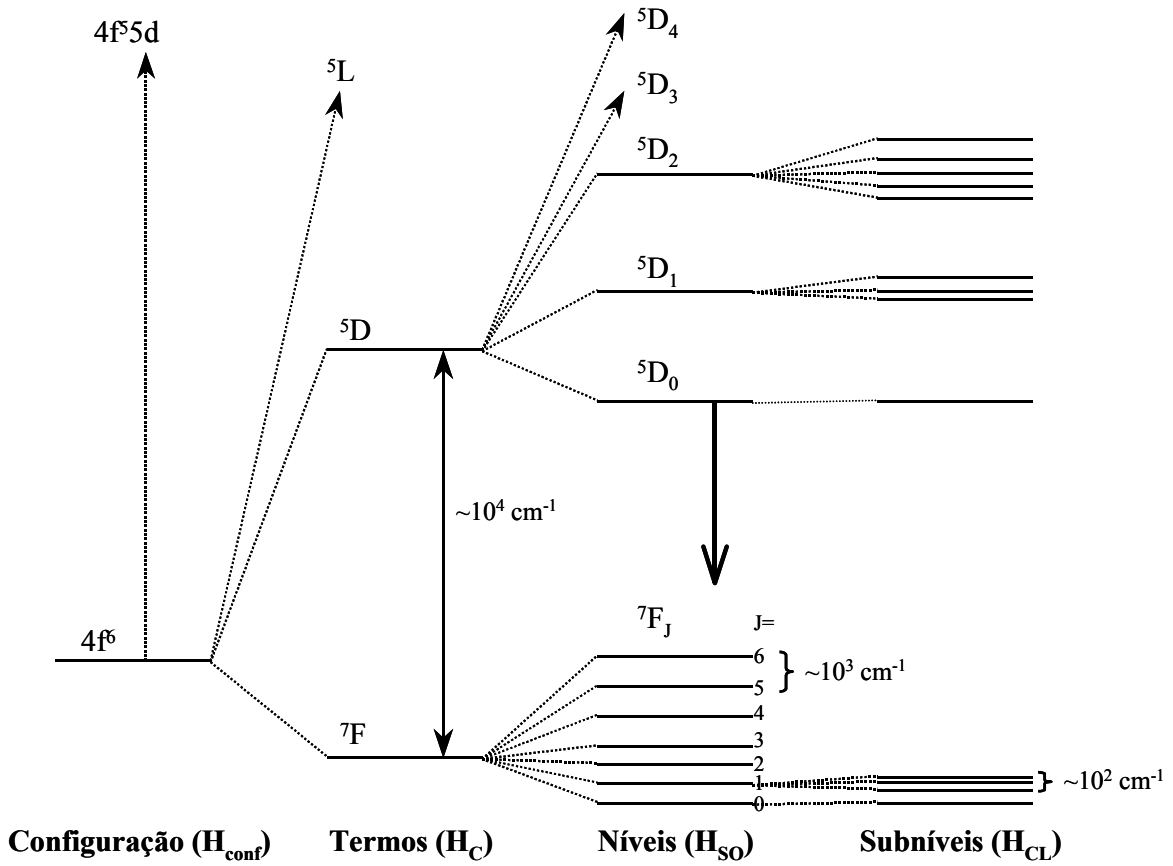


Figura 2.5 - Diagrama parcial da estrutura do ião Eu^{3+} , apresentando os valores aproximados das energias associadas aos diferentes Hamiltonianos que actuam na configuração $4f^6$ [14].

2.3 – Transições $4f^n \rightarrow 4f^n$ e $4f^n \rightarrow 4f^{n-1}5d$

As transições intra- $4f^n$ ($4f^n \rightarrow 4f^n$) podem ser de natureza dipolar eléctrica (DE) ou dipolar magnética (DM). As transições dipolares eléctricas só podem ocorrer entre estados com paridade oposta (regra de selecção de Laporte) [10], por isso são proibidas entre estados da mesma configuração. Apesar disso elas dominam os espectros dos iões lantanídeos. A intensidade de uma linha espectral associada a uma determinada transição entre dois níveis depende da probabilidade de transição entre esses níveis. Essa probabilidade é proporcional ao quadrado do elemento de matriz $\langle \alpha LSJ J_z | \bar{P}_{DM} | \alpha LS' J' J'_z \rangle$, onde \bar{P}_{DM} é o operador dipolar eléctrico definido por:

$$\vec{P}_{DM} = -e \sum_i \vec{r}_i \quad (2.14)$$

onde e é a carga do electrão e \vec{r}_i representa o vector posição dos electrões 4f.

O operador \vec{P}_{DM} tem paridade ímpar,

$$\vec{P}_{DM} = -e \sum_i \vec{r}_i = e \sum_i (-\vec{r}_i) \quad (2.15)$$

o que implica que a probabilidade de transição entre estados não é nula apenas se a transição ocorrer entre estados de paridade oposta. Se as funções que caracterizam os estados tiverem a mesma paridade, do seu produto resulta uma função de paridade par, a qual associada à paridade do operador dipolar eléctrico, origina uma função de paridade ímpar. Como o integral, estendido a todo espaço, de uma função ímpar é nulo, estas transições apenas têm uma probabilidade não nula de acontecerem entre estados com paridade oposta. Situação esta necessária para se obter uma função par com probabilidade não nula para a respectiva transição. Desta forma as transições dipolares eléctricas não poderiam ocorrer entre estados da mesma configuração. Se escrevermos o operador \vec{P}_{DM} como um operador tensorial de ordem 1,

$$P_q^1 = -e \sum_i \vec{r}_i (C_q^1)_i \quad (2.16)$$

onde C_q^1 é um operador tensorial de ordem 1, e aplicarmos as propriedades que envolvem os operadores tensoriais, tais como o teorema de Wigner-Eckart [11], obtemos a seguinte expressão para os elementos de matriz:

$$\langle \alpha L S J J_z | P_q^1 | \alpha' L' S' J'_z \rangle = (-1)^{J+L+S+1} [(2J+1)(2J'+1)]^{1/2} \left\{ \begin{matrix} J & 1 & J' \\ L' & S & L \end{matrix} \right\} \langle \alpha L S || P_q^1 || \alpha' L' S' \rangle \quad (2.17)$$

onde os últimos dois termos do segundo membro são, respectivamente, um símbolo 6-j e um elemento de matriz reduzido. As regras de selecção para as transições dipolares eléctricas intra-configuracionais resultam das condições triangulares para o símbolo 6-j presente na expressão anterior [13], ou seja: $\Delta S=0$; $\Delta L=0, \pm 1$; $0 \leftrightarrow 0$ proibido.

A explicação para a observação predominante de transições dipolares eléctricas nos iões lantanídeos surge em 1937 por Van Vleck que verificou que o campo da rede pode misturar estados 4f com diferentes paridades, tornando assim possível este tipo de transições [18]. A mistura de estados com paridades opostas é conseguida através dos termos ímpares da expansão que traduz a interacção entre o ião e a rede [11].

As regras de selecção para as transições dipolares eléctricas forçadas [5, 13] são diferentes das aplicáveis ao ião livre e podem ser expressas da seguinte forma: $\Delta l = \pm 1$; $\Delta S = 0$ não é aplicável por causa da interacção spin-órbita; $\Delta L \leq 6$ é válida até J ser um “bom” número quântico (até conseguir distinguir inequivocamente todos os estados) e $\Delta J \leq 6$ com a transição $J=0 \rightarrow J'=0$ proibida e $\Delta J = 2, 4, 6$ se o estado inicial tiver $J=0$.

As transições dipolares magnéticas podem ocorrer entre estados com a mesma configuração, uma vez que o respectivo operador tem paridade par. As regras de selecção para estas transições [10-13] são: $\Delta L = 0$, $\Delta S = 0$ e $\Delta L \leq 0$, válidas até J ser considerado um “bom” número quântico, e $\Delta J \leq 0, \pm 1$ com a transição $J=0 \rightarrow J'=0$ proibida.

As transições $4f^n \rightarrow 4f^{n-1}5d$ (fd) são transições inter-configuracionais e, por isso, são permitidas por paridade [19]. Estas transições são observadas a energias relativamente baixas para iões com baixa afinidade electrónica, como os iões lantanídeo bivalentes Sm^{2+} , Eu^{2+} e Yb^{2+} e alguns dos lantanídeos trivalentes (Ce^{3+} e Tb^{3+}). Para os restantes iões Ln^{3+} as transições fd são maioritariamente localizadas no UV longínquo (comprimentos de onda inferiores a 200 nm) [19]. Uma vez que as orbitais 5d não se encontram protegidas, (são mais externas) como acontece com as 4f, o efeito do ambiente local do ião, tal como a natureza dos seus ligando, é substancial e tem uma forte influência na posição da banda fd de menor energia. Para os iões de lantanídeos pesados ($4f^n$, $n > 7$) foram observadas bandas fd de excitação e de emissão proibidas por spin, para além das bandas fd, permitidas por spin, que são observáveis para todos os lantanídeos [20]. A ocorrência de ambos os tipos de transições fd, permitidas e proibidas por spin, para os iões lantanídeo pesados é explicada esquematicamente na figura 2.6 para Tb^{3+} ($4f^8$). No estado fundamental (EF) da configuração $4f^8$, o número máximo de electrões desemparelhados é 6, o que resulta num número quântico de spin total $S=3$ e uma multiplicidade de spin $2S+1=7$. Quando um electrão é promovido da camada 4f para a camada 5d, pode fazê-lo sem mudança da sua orientação de spin (transição permitida por spin). Isto dá origem a um estado excitado de

baixo spin (BS) $4f^7 5d$ com um spin total e uma multiplicidade de spin iguais aos do estado fundamental. O estado excitado de menor energia é aquele em que o spin do electrão $5d$ é paralelo ao spin total da camada $4f$ (regra de Hund); neste caso, forma-se um estado de alto spin (AS) obtendo-se um spin total $S=4$ e uma multiplicidade de spin $2S+1=9$. As transições do estado fundamental para o estado fd de alto spin são proibidas por spin ($\Delta S \neq 0$). As transições fd de alto e baixo spin são mais facilmente detectáveis nos espectros de excitação. Note-se que, como consequência da regra de Hund, as transições de alto spin, quando ocorrem, observam-se a menores energias do que as de baixo spin.

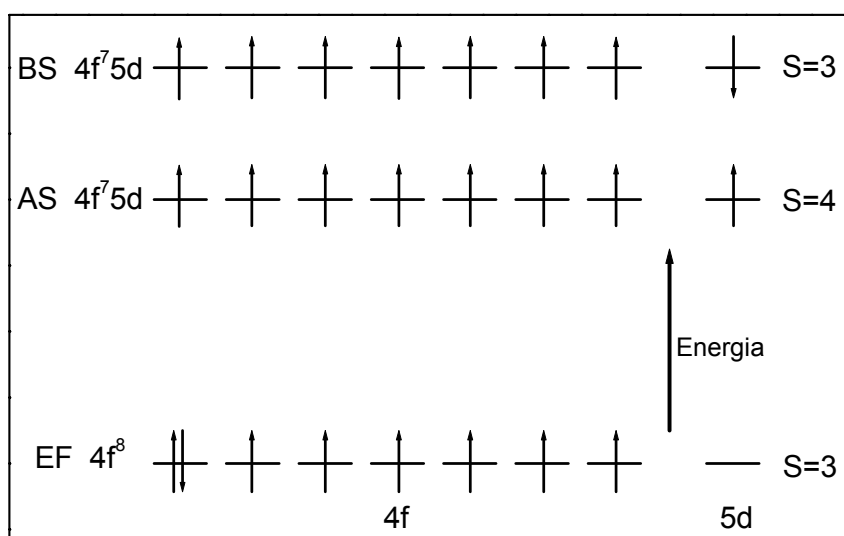


Figura 2.6 – Representação esquemática da configuração electrónica para o estado fundamental (EF), o estado fd de alto spin de menor energia (AS) e o estado fd de baixo spin (BS) de menor energia para Tb^{3+} . Adaptado de [21].

Além das transições discutidas anteriormente é ainda possível observar, por vezes, para os lantanídeos transições quadrupolares eléctricas e de transferência de carga.

2.4 – Leis de decaimento e tempos de vida

A relaxação de um estado excitado pode ocorrer por decaimento radiativo e/ou não radiativo. O decaimento radiativo ocorre como uma transição electrónica directa de um nível de maior energia para outro de menor energia com emissão de fótons. Por outro lado, o decaimento não radiativo ocorre, principalmente, através de transições vibracionais ou de

multifonão. Neste caso, a energia da transição é perdida na forma de fonões (quanta de energia vibracional) para a solução ou rede do cristal [22]. Se o ião excitado estiver em solução, ele perde energia vibracional por colisão com as moléculas do solvente. Se ele estiver num sólido, a energia vibracional é perdida por trocas com os modos vibracionais da rede. A intensidade da luminescência, I , associada ao decaimento dos N iões que se encontram no estado excitado, para o estado fundamental pode ser escrita da forma seguinte:

$$I(t) = k_r N(t) \quad (2.18)$$

onde k_r representa a probabilidade de emissão radiativa e $N(t)$ é dado por

$$N(t) = N_0 e^{-\frac{t}{\tau}} \quad (2.19)$$

N_0 representa o número de iões excitados em $t=0$ e τ o tempo de vida do estado excitado.

A intensidade da luminescência é então dada por:

$$I(t) = I_0 e^{-\frac{t}{\tau}} \quad (2.20)$$

Quando se lineariza a expressão anterior obtém-se, imediatamente a partir do declive da curva, o tempo de vida do estado emissor, ou seja, o tempo necessário para que a população do estado emissor (excitado) seja reduzida para $1/e$ da população inicial. Esta expressão apenas é válida se o estado excitado tiver sido populado durante um período de tempo muito inferior ao tempo de decaimento [23]. No entanto, o tempo de vida medido experimentalmente (τ_{exp}) corresponde também a processos não radiativos, podendo-se escrever da seguinte forma:

$$\frac{1}{\tau_{\text{exp}}} = k_r + k_{nr} = \frac{1}{\tau_r} + k_{nr} \quad (2.21)$$

onde k_r e k_{nr} são, respectivamente, as probabilidades radiativa e não radiativa. A eficiência quântica η de um determinado estado pode ser definida pela seguinte expressão:

$$\eta = \frac{k_r}{k_r + k_{nr}} \quad (2.22)$$

2.5 – Transferência de energia

Uma das formas possíveis de um ião ou molécula no estado excitado regressar ao seu estado fundamental é transferir a energia em excesso para um ião ou molécula vizinhos que, porventura, poderão emitir a mesma energia de modo radiativo. O processo de transferência pode ocorrer entre dois iões diferentes de uma rede. No caso dos lantanídeos, estes processos podem permitir resolver o problema da deficiente absorção de radiação devido às pequenas secções eficazes de absorção típicas das orbitais 4f, aumentando a eficiência das suas emissões. De acordo com a teoria desenvolvida por Dexter [24], a eficiência da transferência de energia depende, em primeira estância, da extensão da sobreposição do espectro de emissão do doador de energia com o espectro de excitação do aceitador. A transferência entre o doador e o aceitador pode ocorrer por transferência radiativa, interacção de troca e por interacção eléctrica multipolar (dipolo-dipolo ou dipolo-quadrupolo) [25,26]. Para ocorrer interacção de troca é necessária uma forte sobreposição das orbitais do doador e do aceitador de forma a facilitar a troca de electrões. Por outro lado, as interacções multipolares podem ocorrer para distâncias entre iões substancialmente superiores, tais como 20 Å [25]. Uma definição operacional simples da probabilidade de transferência de energia entre o doador e o aceitador ($P_{d \rightarrow a}$), em termos de tempos de vida, é dada por [25]:

$$P_{d \rightarrow a} = \frac{1}{\tau} - \frac{1}{\tau_0} \quad (2.23)$$

onde τ e τ_0 representam os tempos de vida do doador na presença e ausência do aceitador, respectivamente. A eficiência da transferência de energia (η_t) é dada por [25]:

$$\eta_t = 1 - \frac{\tau}{\tau_0} \quad (2.24)$$

2.6 – Propriedades magnéticas

As propriedades magnéticas dos lantanídeos, tal como as suas propriedades ópticas, têm uma contribuição do momento orbital e de spin em contraste com a contribuição única de spin para os metais de transição. Os momentos magnéticos dos iões Ln^{3+} são, em geral, bem descritos pelo esquema de acoplamento de Russell-Saunders (acoplamento spin-orbita com $J=S+L$), anteriormente apresentado. O momento magnético de um estado J é expresso pela fórmula de Landé:

$$\mu = g_J \sqrt{J(J+1)} \mu_B \quad \text{com} \quad g_J = \frac{3}{2} + \frac{S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} \quad (2.25)$$

onde μ_B é o chamado magnetão de Bohr ($\mu_B = 9.273 \times 10^{-24} \text{ JT}^{-1}$) e é a unidade usual para os momentos magnéticos dos átomos. A figura 2.7 e a tabela 2.2 comparam os momentos magnéticos específicos, calculados e experimentais, para os iões Ln^{3+} . O cálculo dos momentos magnéticos efectivos dos lantanídeos a partir da fórmula de Landé dá, em geral, origem a valores concordantes com os observados experimentalmente. O desajuste observado para o Sm^{3+} e Eu^{3+} é devido à população com a temperatura dos seus primeiros estados excitados, os quais, em especial para o Eu^{3+} , apresentam uma diferença de energia pequena em relação ao estado fundamental. Uma vez que os estados excitados exibem valores de J superiores ao estado fundamental, o momento magnético observado à temperatura ambiente é mais elevado do que o calculado considerando apenas o estado fundamental.

Tabela 2.2 – Momentos magnéticos efectivos dos iões lantanídeo observados experimentalmente e calculados com a fórmula de Landé.

Ln^{3+}	$g_J \sqrt{J(J+1)} \mu_B$	$\mu_{\text{Observado}}$	Ln^{3+}	$g_J \sqrt{J(J+1)} \mu_B$	$\mu_{\text{Observado}}$
La	0	0	Tb	9.72	9.5-9.8
Ce	2.54	2.3-2.5	Dy	10.65	10.4-10.6
Pr	3.58	3.4-3.6	Ho	10.60	10.4-10.7
Nd	3.62	3.5-3.6	Er	9.58	9.4-9.6
Pm	2.68	-	Tm	7.56	7.1-7.6
Sm	0.85	1.4-1.7	Yb	4.54	4.3-4.9
Eu	0	3.3-3.5	Lu	0	0
Gd	7.94	7.9-8.0			

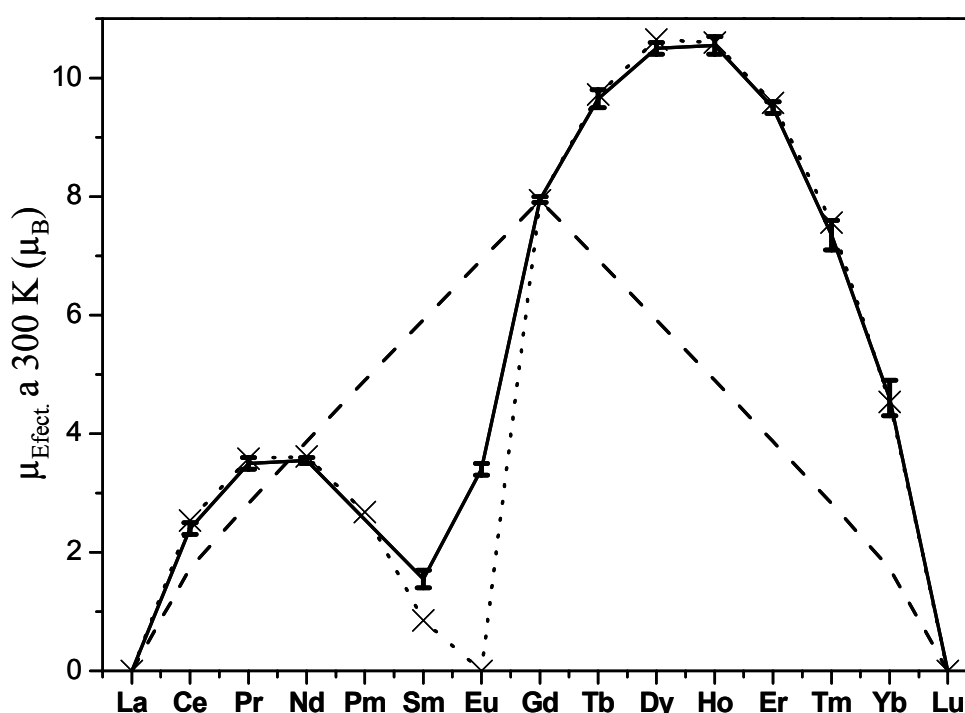


Figura 2.7 – Momentos magnéticos efectivos experimentais e calculados para os iões lantanídeo Ln^{3+} a 300 K [2]: I representa a gama de valores experimentais; a curva a cheio dá os valores calculados com os valores apropriados de J (estados fundamentais) com as correcções das anomalias do Eu e Sm; a curva a pontilhado dá os valores calculados com a fórmula de Landé; a curva a tracejado dá os valores calculados considerando apenas a contribuição dos valores de spin.

2.7 – Aplicações

A aplicação industrial dos lantanídeos iniciou-se em 1891 com o uso da manta de gás incandescente, composta por um tecido fino impregnado com óxido de tório e óxido de cério, desenvolvida por Carl Auer von Welsbach [28,29]. Auer também inventou uma pedra de isqueiro (pederneira) composta por uma liga de ferro e cério, a qual se tornou um grande sucesso comercial, e ainda hoje é usada como uma liga com mistura de diversos lantanídeos [28,29].

Desde então, a possibilidade de obter os lantanídeos individualmente com elevado controlo da sua pureza, morfologia e reactividade, graças à indústria de separação, permitiu desenvolver diversas aplicações industriais para os lantanídeos. Estas aplicações, muitas

delas tecnologicamente avançadas, fazem uso das propriedades químicas e físicas únicas dos lantanídeos.

Em termos quantitativos as principais aplicações de lantanídeos encontram-se na indústria cerâmica e do vidro, metalurgia, catálise heterogénea e em dispositivos magnéticos. Estas aplicações representam em conjunto mais de 90% do consumo de lantanídeos, maioritariamente na forma de misturas de óxidos ou de ligas com diversos lantanídeos. Os lantanídeos são usados no fabrico de cerâmica e/ou vidro como compostos de polimento, agentes descolorantes e/ou colorantes, aditivos para absorção de UV e para obtenção de cerâmicas com propriedades específicas para electrónica e na obtenção de vidros e lentes ópticas [29]. A forte afinidade por oxigénio e enxofre dos metais lantanídeo permite obter aço e ferro fundido isentos de elementos prejudiciais às suas propriedades químicas e mecânicas. Além disso, ao formarem ligas com impurezas como a grafite e o bismuto permite reduzir o efeito prejudicial destes elementos sem necessidade de os eliminar [29]. Na catálise heterogénea os lantanídeos são adicionados aos zeólitos, usados no craqueamento do petróleo, para aumentar a sua estabilidade térmica e prevenir a desaluminação, aumentando desta forma a eficiência do catalisador. Os óxidos de lantânio e de cério têm, também, um papel preponderante nos catalisadores automóveis. O samário e o neodímio são usado para obter os compostos SmCo_5 - $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ e $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ que constituem os magnetes permanentes actualmente utilizados.

Das restantes aplicações destaca-se o uso dos iões lantanídeo em materiais luminescentes, como por exemplo, ecrãs ou monitores a cores, lâmpadas fluorescentes, lasers, radiologia médica e amplificadores de fibra óptica [30-38].

Duas das mais importantes aplicações da luminescência dos lantanídeos encontram-se nas lâmpadas fluorescentes e nos dispositivos de imagem, tais como os ecrãs de televisão [30,31]. Nestes dispositivos, são necessários materiais luminescentes (também chamados luminóforos) para converterem radiação de elevada energia em luz visível. O princípio básico da geração de luz visível numa lâmpada de descarga de mercúrio a baixa pressão é apresentado na figura 2.8. O tubo de vidro é cheio com um gás nobre a uma pressão de *ca.* 400 Pa e com uma pequena quantidade de mercúrio (*ca.* 0.8 Pa). Aplicando uma voltagem sobre os dois eléctrodos, existentes nos extremos do tubo, gera-se uma descarga eléctrica. A colisão subsequente dos electrões com os átomos de mercúrio promove a excitação destes (indicado na figura 2.8 por Hg^*). Os átomos excitados ao

regressarem ao estado fundamental emitem fundamentalmente radiação UV (ca. 85% a 254 nm e 12% a 185 nm). Os luminóforos colocados no interior do tubo emitem luz visível após absorverem a radiação UV proveniente da descarga de mercúrio. Actualmente a emissão de luz branca destas lâmpadas é obtida a partir do conceito tricromático com emissão a ca. 450, 550 e 610 nm por parte de Eu^{2+} , Tb^{3+} e Eu^{3+} , respectivamente. A figura 2.9 apresenta o espectro de emissão de uma lâmpada fluorescente compacta actual com excitação a 254 nm apresentando as bandas características da emissão azul (Eu^{2+}), verde (Tb^{3+}) e vermelha (Eu^{3+}) dos luminóforos incorporados.

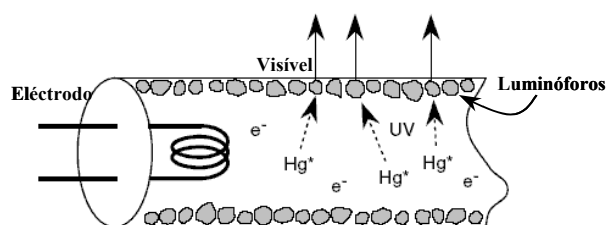


Figura 2.8 – Representação esquemática de uma lâmpada fluorescente ilustrando o processo de geração de luz pelos luminóforos.

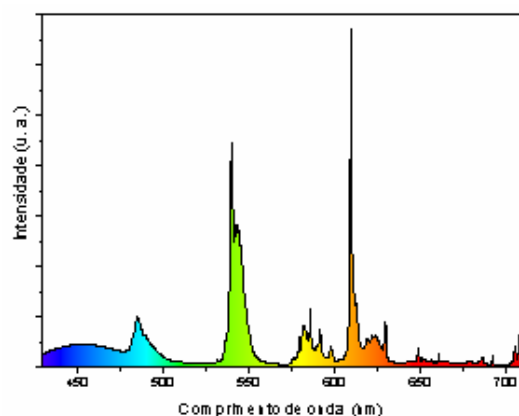


Figura 2.9 – Espectro de emissão do pó de uma lâmpada fluorescente tricolor comercial (compacta CHINT®) com excitação a 254 nm.

Presentemente tem sido investigada a possibilidade de substituir o mercúrio por xénon nas lâmpadas fluorescentes [31]. Neste caso a emissão do xénon ocorre no UV longínquo a 147 e 172 nm, e por isso são necessários luminóforos que absorvam radiação nesta região. Uma outra aplicação para a qual são necessários luminóforos de UV longínquo vem do campo dos ecrãs. À décadas que os tubos de raios catódicos, nos quais a energia de electrões acelerados é convertida, pelos luminóforos, em luz vermelha, verde ou azul, são usados em televisores a cores. Presentemente os ecrãs baseados em tubos de raios catódicos estão a ser substituídos por vários tipos de ecrãs planos [31,33]. Um destes tipos é o ecrã plano de plasma (PDP, *Plasma Display Panel*), o qual pode ser visualizado como uma extensa matriz de células com descarga de plasma de xenon entre duas chapas de vidro. O esquema representativo de uma célula de plasma é apresentado na figura 2.10. Num PDP as linhas horizontais e verticais dos eléctrodos são controladas de forma

independente umas das outras. Aplicando uma voltagem sobre uma linha de eléctrodos horizontal e uma vertical, ocorre ignição da descarga de Xe na célula de intersecção que activa a emissão do luminóforo dessa célula (azul, verde ou vermelho). Três células de descarga, uma por cada cor, constituem um pixel do écran.

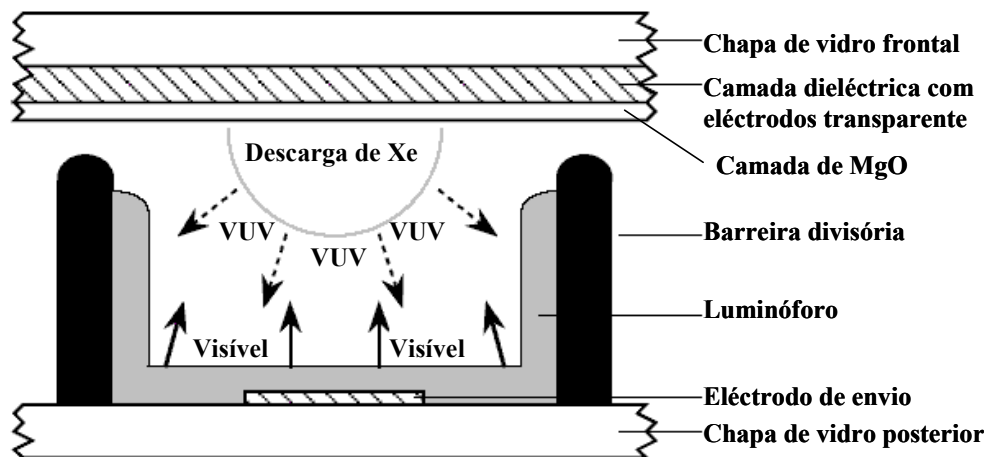


Figura 2.10 – Representação esquemática de uma célula de plasma de um PDP ilustrando o processo de geração da luz.

Uma terceira área importante da utilização de luminóforos baseados em lantanídeos é a radiografia médica. Nestes exames são utilizados intensificadores de raios-X (luminóforos de raios-X) que absorvem a radiação de alta energia dos raios-X e emitem luz visível facilmente detectável por filmes fotossensíveis ou qualquer outro detector de luz tal como um dispositivo de acoplamento de carga [30,34-37]. O uso dos intensificadores de raios-X permitem reduzir o tempo de exposição do doente ao feixe e melhorar significativamente a qualidade das imagens obtidas.

Nos últimos anos muito do interesse na luminescência dos iões lantanídeos concentrou-se numa única espécie: érbio trivalente (Er^{3+}), e em particular na sua banda de emissão a *ca.* 1.53 μm [38]. As razões para este facto foram o rápido crescimento das telecomunicações ópticas e algumas das limitações materiais desta tecnologia. A perda espectral da fibra de sílica (figura 2.11), usada nas telecomunicações modernas, tem duas “janelas” com perdas reduzidas: uma entre 1200 e 1350 nm, e a segunda (com perdas mais reduzidas) entre 1450 e 1600 nm. Estas são produzidas pela combinação dos efeitos de perda devidos à dispersão de Rayleigh, máximos de absorção dos grupos hidroxilo e absorção de infravermelho das espécies Si—O. A janela a 1500 nm (com menores perdas) é

a região escolhida para as telecomunicações e coincide com a emissão intra-4f, transição $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ do Er^{3+} . Por esta razão, tem havido um grande interesse na utilização de materiais dopados com érbio para elementos de amplificação e de fontes nos sistemas de telecomunicações. O desenvolvimento de amplificadores de fibra óptica dopada com érbio (EDFA, *Erbium Doped Fiber Amplifiers*) nos finais da década de 1980 [39] explorou a transição $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ e permitiu a transmissão e amplificação de sinais na região de 1530-1560 nm. Uma das vantagens dos EDFA é a capacidade de produzir ganhos a vários comprimentos de onda simultaneamente, o que é necessário para as fibras actuais a operar com divisão múltipla dos comprimentos de onda (WDM, *Wavelength Division Multiplexing*). Para aumentar o potencial de transmissão das fibras ópticas tem também sido proposto o desenvolvimento de amplificadores de fibra óptica dopada com túlio, aproveitando a sua transição $^3H_4 \rightarrow ^3H_6$ a 1460 nm para alargar a gama de comprimentos de onda a utilizáveis [40,41].

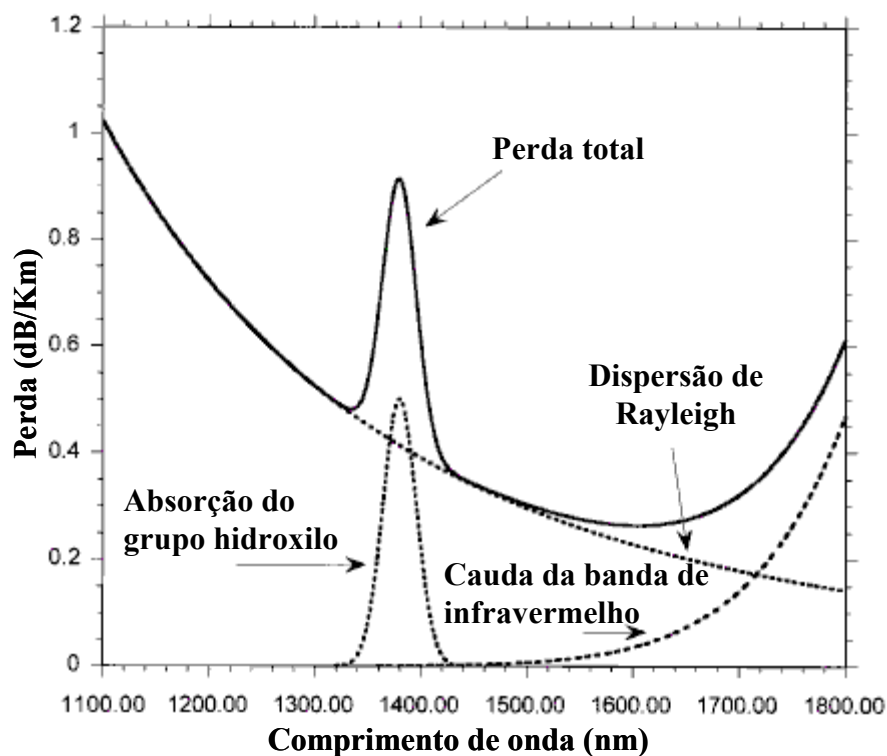


Figura 2.11 – Perda espectral de uma fibra óptica de sílica na região do infravermelho próximo [37].

Actualmente, tem sido desenvolvido muito trabalho na aplicação dos iões lantanídeo em materiais electroluminescentes para dispositivos de luz e de imagem, com o

objectivo de melhorar a sua eficiência e/ou permitir reduzir significativamente o tamanho dos mesmos [42].

A capacidade dos iões Ln^{3+} substituírem isomorficamente iões de Ca^{2+} (com menor frequência Mg^{2+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} e Mn^{2+}), devido à semelhança de algumas das suas características, tem permitido o uso destes iões, particularmente Eu^{3+} e Tb^{3+} , em provas espectroscópicas de diversas moléculas biológicas [14,43].

Para finalizar destaque-se que os iões lantanídeos são usados comercialmente como agentes de contraste em imagens de ressonância magnética desde 1988, com o complexo formado entre o Gd^{3+} e o ácido dietilenotriaminapentaacético (Gd-DTPA), constituindo uma das mais avançadas técnicas de diagnóstico médico actualmente disponível [43,44].

2.8 – Bibliografia

- [1] C. H. Evans em Episodes from the History of the Rare Earth Elements, editado por C. H. Evans (Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1996).
- [2] F. A. Cotton, G. Wilkinson, C. A. Murillo, M. Bochmann, Advanced Inorganic Chemistry, 6th ed. (Wiley-Interscience, New York, 1999)
- [3] J. A. Marinsky em Episodes from the History of the Rare Earth Elements, editado por C. H. Evans (Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1996).
- [4] A Lanthanide lanthology, Part I (A-L) (Molycorp Inc., Mountain Pass, 1997)
- [5] Rare Earth Mineral Commodity Summaries, U.S. Geological Survey (January 2004).
- [6] R. D. Shannon, Acta Crystallography, **A32**, 751 (1976).
- [7] A. J. Freeman and R. E. Watson, Phys. Rev. **127**, 2058 (1962).
- [8] Daniel Åberg, Tese de Doutorado, Universidade de Uppsala, Uppsala, 2004.
- [9] L. Goufan, M. L. Ellzey Jr., J. Chem. Educ. **64**, 771 (1987).
- [10] S. Hüfner, Optical Spectra of Transparent Rare Earth Compounds (Academic Press, New York, 1978).
- [11] B. G. Wybourne, Spectroscopic Properties of Rare Earths (Interscience Publishers, John Wiley & Sons, New York, 1965)
- [12] G. H. Dieke, Spectra and Energy Levels of Rare Earth Ions in Crystals (Interscience Publishers, John Wiley & Sons, New York, 1968).
- [13] I. I. Sobelman, Atomic Spectra and Radiative Transitions (Springer-Verlag, New York, 1992).
- [14] J.-C. G. Bünzli em Lanthanide Probes in Life, Chemical and Earth Science, editado por J.-C. G. Bünzli e G. R. Choppin (Elsevier, Amsterdam, 1995).
- [15] H. Bethe, Ann. Physik (Leipzig) **3**, 133 (1929) – traduzido para Splitting Terms in Crystals (Consultants Bureau, New York, 1958).
- [16] E. U. Condon e G. H. Shortly, The Theory of Atomic Spectra (University Press, Cambridge, 1991).
- [17] R. D. Peacock, Structure and Bonding **22**, 83 (1975).
- [18] J. H. Van Vleck, J. Phys. Chem. **41**, 67 (1937).
- [19] Liebeth van Pieterse, Tese de Doutorado, Universidade de Utrecht, Utrecht, 2001.

-
- [20] R. T. Wegh, H. Donker, A. Meijerink, *Phys. Rev. B* **57**, R2025 (1998).
- [21] R. T. Wegh, A. Meijerink, *Phys. Rev. B* **60**, 10821 (1999).
- [22] G. Blasse, *Adv. Inorg. Chem.* **35**, 319 (1990).
- [23] A. P. B. Sinha em *Spectroscopy in Inorganic Chemistry*, editado por C. N. R. Rao e J. R. Ferraro (Academic Press, New York, 1971).
- [24] D.L. Dexter, *J. Chem. Phys.* **21**, 836 (1953).
- [25] H.-Y. D.Ke, R. J. Birnbaum *Lumin.* **63**, 9 (1995).
- [26] H. P. You, X. Y. Wu, H. T. Cui, G. Y. Hong *J. Lumin.* **104**, 223 (2003).
- [27] A. F.Orchard, *Magnetochemistry* (University Press, Oxford, 2003)
- [28] E. Baumgartner em *Episodes from the History of the Rare Earth Elements*, editado por C. H. Evans (Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1996).
- [29] P. Maestro em *Rare Earths*, editado por R. Saez e P.Caro (Editorial Complutense, Madrid, 1998).
- [30] G. Blasse e B. C. Grabmaier, *Luminescent Materials* (Springer-Verlag, New York, 1994).
- [31]. T. Jüstel, H. Nikol, C. Ronda, *Angew. Chem. Int. Ed.* **37**, 3084 (1998).
- [32] C. Feldmann, T. Jüstel, C. Ronda, P. J. Schmidt, *Adv. Funct. Mater.* **13**, 511 (2003).
- [33] T. Jüstel, H. Nikol, *Adv. Mater.* **12**, 527 (2000).
- [34] S. L. Issler, C. C. Torardi, *J. Alloys Compounds*, **229**, 54 (1995).
- [35] D. Cavouras, I. Kandarakis, C. D. Nomicos, A. Bakas, G. S. Panayiotakis, *Radiat. Meas.*, **32**, 5 (2000).
- [36] I. Kandarakis, D. Cavouras, *Eur. Radiol.* **11**, 1083 (2001).
- [37] S. M. Gruner, M. W. Tate, E. F. Eikenberry, *Rev. Sci. Instrum.* **73**, 2815 (2002).
- [38] A. J. Kenyon, *Prog. Quantum Electronics* **26**, 225 (2002).
- [39] E. Desurvire, R. J. Simpson e P. C. Becker, *Opt. Lett.* **12**, 888 (1987).
- [40] H. Hayashi, S. Tanabe, T. Hanada, *J. Appl. Phys.* **89**, 1041 (2001).
- [41] T. Kasamatsu, Y. Yano, T. Ono, *IEEE Photonics Tech. Lett.* **13**, 433 (2001).
- [42] Y. Q. Wang, A. J. Steckl, *Appl. Phys. Lett.* **82**, 502 (2003).
- [43] *Metal ions in biological systems*, vol. 40 – the lanthanides and their interrelations with biosystems, editado por A. Sigel e H. Sigel (Marcel Dekker Inc., New York, 2003).
- [44] C. F. G. C. Geraldes em *Rare Earths*, editado por R. Saez e P.Caro (Editorial Complutense, Madrid, 1998).

3 – Técnicas experimentais

Índice

3.1 – Introdução	51
3.2 – Luminescência	52
3.2.1 – Fontes de excitação.....	53
3.2.2 – Elementos dispersores de luz.....	54
3.2.3 – Detectores	57
3.2.4 – Condições experimentais	59
3.3 – Outras técnicas utilizadas	64
3.3.1 – Espectroscopia de ressonância magnética nuclear	64
3.3.2 – Difracção de raios-X.....	64
3.3.3 – Espectroscopia de Raman.....	65
3.3.4 – Espectroscopia de infravermelho	65
3.3.5 – Reflectância difusa de UV-vis	65
3.3.6 – Microscopia electrónica de varrimento/ Espectrometria de energia dispersiva ..	65
3.3.7 – Análise elementar	66
3.3.8 – Análise termogravimétrica	66
3.3.9 – Medidas de adsorção	66
3.4 – Bibliografia.....	67

3.1 – Introdução

Este capítulo apresenta de forma sucinta as condições experimentais das diversas técnicas utilizadas na realização desta tese, nomeadamente, espectroscopia de luminescência, difracção de raios-X, ressonância magnética nuclear, Raman, infravermelho, reflectância difusa de UV-vis, microscopia electrónica de varrimento,

análise térmica, medidas de adsorção e análise química elementar. As espectroscopias de luminescência são apresentadas com algum detalhe uma vez que estas constituem o cerne desta tese.

Quando relevantes, os pormenores das condições experimentais são apresentados conjuntamente com a apresentação dos resultados obtidos.

3.2 – Luminescência

O termo luminescência (a tradução literal do Latim é “brilho fraco”) foi introduzido na literatura, por E. Wiedemann em 1888, para definir todos os fenómenos em que se observa emissão de luz por uma substância devido a uma qualquer razão que não seja o aumento da temperatura [1]. Mais correctamente, luminescência pode ser definida como radiação instável que está em excesso, além da radiação térmica base, e que surge na presença de processos intermédios de transformação de energia entre a absorção e a emissão [1]. Para que um material luminescente emita luz é necessária a absorção de uma determinada quantidade de energia para popular o seu estado excitado (instável). A designação diferenciada da luminescência baseia-se no tipo de energia envolvido no processo de excitação do material. A tabela 1 apresenta os tipos de luminescência mais significativos [2].

Tabela 3.1 – Diferentes tipos de luminescência [2].

Designação	Descrição
Bioluminescência	Emissão de luz proveniente ou derivada de organismos vivos
Catodoluminescência	Emissão de luz resultante do bombardeamento por electrões
Electroluminescência	Emissão de luz “fria” resultante da aplicação de um campo eléctrico ao material.
Fotoluminescência	Emissão de luz resultante da excitação por fotões.
Ionoluminescência	Emissão de luz resultante do bombardeamento por iões.
Quimioluminescência	Luminescência que ocorre durante uma reacção química.
Radioluminescência	Emissão de luz resultante do bombardeamento por partículas ionizadas tais como, partículas α , raios-X ou raios- γ .
Sonoluminescência	Emissão de luz resultante da aplicação de um campo sonoro.
Termoluminescência	Emissão de luz por aquecimento de um material que previamente absorveu energia por irradiação.
Triboluminescência	Emissão de luz resultante de acção mecânica sobre sólidos.

Podem ser distinguidas duas classes de espectros de luminescência: excitação e emissão. O espectro de excitação dá informação acerca das posições dos estados excitados, enquanto que o espectro de emissão fornece informação da distribuição espectral da luz emitida pela amostra. Para colectar espectros de luminescência são necessários três elementos básicos: uma fonte de luz, um elemento dispersor de luz e um detector de luz.

3.2.1 – Fontes de excitação

Para um estudo espectroscópico conveniente é necessário utilizar fontes de radiação com intensidade adequada, na região espectral desejada (para fácil detecção e medida), de forma controlada e reproduzível. As fontes de excitação fotónicas dividem-se em duas categorias principais: as lâmpadas e os lasers.

Existem lâmpadas de filamento incandescente e de gás luminescente [3,4,5]. As primeiras funcionam como um “corpo negro” radiante. A temperatura mais elevada (3300 K) é atingida usando a combinação de um filamento de tungsténio com halogéneo no interior da lâmpada a fim de regenerar a evaporação lenta do fio de tungsténio [3]. As lâmpadas incandescentes são usadas como fontes de excitação no infravermelho e visível. A eficiência máxima que pode ser obtida é de 15-30 lumens W^{-1} [3]. Estas lâmpadas praticamente não emitem na gama do ultravioleta, por isso são utilizadas lâmpadas de gás luminescente para eliminar essa lacuna. A emissão de luz nas lâmpadas de gás luminescente é resultante da descarga de energia sobre gases ionizados. Nas lâmpadas de baixa pressão de gases observa-se a emissão de linhas finas características dos átomos correspondentes (linhas a 185, 254 e 365 nm para a lâmpada de baixa pressão de mercúrio) [3]. A pressões e temperaturas elevadas observa-se um alargamento das linhas espectrais obtendo-se um espectro contínuo. As lâmpadas de gás luminescente vulgarmente usadas como fontes de excitação são as de alta pressão de xénon, mercúrio e deutério. As lâmpadas de xénon e mercúrio fornecem uma emissão contínua entre 220 e 2000 nm [3]. Por cima do espectro contínuo aparecem ainda as linhas espectrais características dos gases constituintes, que são indesejáveis para uma fonte de excitação contínua. Para as lâmpadas de mercúrio as linhas espectrais são mais pronunciadas, sendo esta a razão pela qual as lâmpadas de xénon são vulgarmente usadas em espectrofluorometria como fonte de

excitação contínua. As lâmpadas de deutério não são tão eficientes no visível, mas produzem um bom espectro contínuo a comprimentos de onda mais curtos podendo ser usadas para medidas a comprimentos de onda inferiores a 240 nm [3].

O laser (acrónimo do inglês *Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation*) tem todas as características de uma fonte de excitação perfeita: elevada potência, mínima divergência, coerência, monocromaticidade e capacidade de emitir impulsos muito curtos. A monocromaticidade é devida à ressonância entre a radiação estimulante e a radiação emitida, e a coerência da luz emitida resulta desta ter idêntica frequência, fase, polarização e sentido de propagação. Para haver uma amplificação da luz emitida no laser é necessário que o número de fótons produzidos pela emissão estimulada exceda o número perdido por absorção. Esta condição prevalece quando se observa uma inversão de população na distribuição normal dos estados de energia, ou seja a população do estado excitado emissor é superior à do estado de menor energia, e pode ser mantida às custas de fornecimento contínuo de energia ao meio activo. Dos diversos tipos de lasers desenvolvidos desde a sua descoberta em 1960, nomeadamente sólidos, gasosos, semicondutores, químicos e de raios-X, os mais frequentemente usados em espectroscopia de luminescência são os de estado sólido (Nd^{3+} :YAG, Ti^{4+} :safira) e os gasosos (He-Ne, Ar^+ , He-Cd) [3,4,6].

3.2.2 – Elementos dispersores de luz

Os elementos dispersivos em espectroscopia de luminescência são usados para produzir luz monocromática a partir de uma fonte de luz contínua e para analisar a distribuição dos comprimentos de onda da luz emitida. Existem vários tipos de elementos dispersores de luz, tais como monocromadores baseados em redes de difracção ou prismas e interferómetros [1,4].

O elemento dispersivo normalmente utilizado é o monocromador com rede de difracção plana e configuração óptica de Czerny-Turner (figura 3.1). O monocromador é constituído por diversos elementos ópticos incluindo os seguintes: (1) uma fenda de entrada que define uma imagem óptica rectangular; (2) um espelho colimador que produz um feixe de luz paralelo; (3) uma rede de difracção que dispersa a radiação nas suas

componentes de comprimento de onda; (4) um elemento de focagem (segundo espelho côncavo) que foca o feixe de luz difractada numa superfície plana AB chamada plano focal; e (5) uma fenda de saída no plano focal que isola a banda espectral desejada. Uma das vantagens da configuração de Czerny-Turner é a dispersão linear da radiação ao longo do plano focal e o facto de a sua disposição completamente simétrica permitir eliminar a aberração gerada pelo espelho colimador [4].

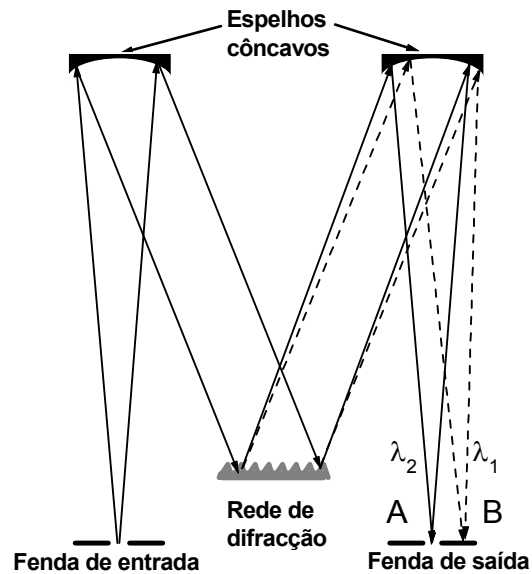


Figura 3.1 – Esquema de monocromador Czerny-Turner ($\lambda_1 > \lambda_2$).

Uma rede de difracção é constituída por um grande número de estrias paralelas (tipicamente 300 a 3600 estrias mm^{-1}) e equidistantes traçadas numa superfície altamente polida. A figura 3.2 apresenta uma secção transversal de uma rede de difracção. Os feixes paralelos de radiação monocromática 1 e 2 incidem na superfície da rede com um ângulo i relativamente à normal desta. A máxima interferência construtiva ocorre para o ângulo de reflexão r . É evidente que o feixe 2 percorre uma distância superior ao feixe 1 e a diferença entre os dois percursos é igual a $(\overline{CB} + \overline{BD})$. Para ocorrer interferência construtiva esta diferença deve igualar $n\lambda$, onde n é um número inteiro e designa a ordem de difracção. Tendo em consideração que o ângulo CAB é igual ao ângulo i e que o ângulo DAB é idêntico ao ângulo r , assim como as relações trigonométricas, obtemos a equação seguinte para a interferência construtiva nas redes de difracção:

$$n\lambda = d(\sin i + \sin r), \text{ com } n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \quad (3.1)$$

onde d é a distância entre duas estrias consecutivas.

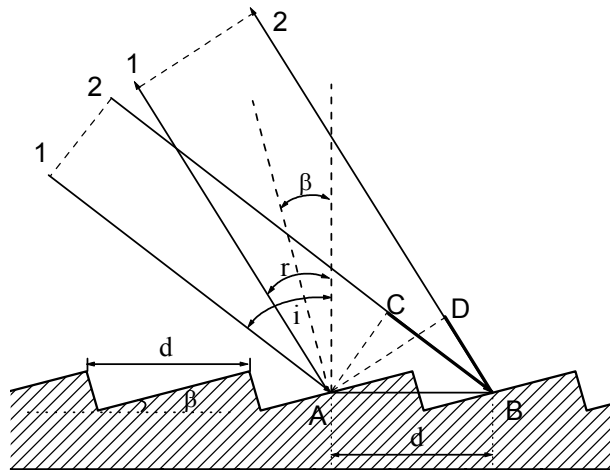


Figura 3.2 – Secção transversal de uma rede de difracção.

A dispersão angular da rede de difracção pode ser obtida diferenciando a equação 1 mantendo i constante:

$$\frac{dr}{d\lambda} = \frac{n}{d \cos r} \text{ (rad/nm)} \quad (3.2)$$

A dispersão linear D refere-se à variação no comprimento de onda em função de y , distância ao longo da linha AB do plano focal tal como mostrado na figura 3.1. Se F for a distância focal do monocromador, a dispersão linear pode ser relacionada com a dispersão angular pela relação [3,4]:

$$D = \frac{dy}{d\lambda} = \frac{Fdr}{d\lambda} \text{ (mm/nm)} \quad (3.3)$$

A resolução máxima R é determinada pelo valor $\Delta\lambda$ para o qual existe interferência construtiva para o valor λ e interferência destrutiva para $\lambda + \Delta\lambda$. Ou seja:

$$R = \frac{\lambda}{\Delta\lambda} = nN \quad (3.4)$$

onde N é o número total de estrias da rede de difracção.

De forma a aumentar a eficiência de uma rede de difracção para uma gama de comprimentos de onda seleccionada é possível regular o ângulo de estria ou de reforço, β . Define-se então o comprimento de onda de reforço (“*blazed wavelength*”), λ_β , como o

comprimento de onda para o qual os ângulos de reflexão e difracção são iguais. Admitindo que o ângulo de incidência é igual ao de difracção, a equação das redes pode ser escrita da forma seguinte [3,4,5]:

$$\lambda_{\beta} = 2d \sin \beta \quad (3.5)$$

3.2.3 – Detectores

O sucesso da espectroscopia de luminescência depende frequentemente da capacidade de detectar sinais pouco intensos. Dos diversos detectores de fótons, o tubo fotomultiplicador é o mais usado devido a sua elevada sensibilidade. Outros detectores também usados são os fotodíodos e dispositivos de acoplamento de cargas (CCDs, do inglês *Charge-Coupled Devices*).

O tubo fotomultiplicador consiste numa superfície fotoelétrica (fotocátodo), um eléctrodo de focagem, um multiplicador de electrões e um colector de electrões (o ânodo). Estes dispositivos são colocados num tubo fechado e evacuado (ver figura 3.3). Ao entrarem no tubo fotomultiplicador os fótons atingem a superfície fotoelétrica podendo ejectar um electrão, se a sua energia for suficiente. Os electrões ejectados são focados pelos eléctrodos e acelerados para o primeiro dínodo, o qual se encontra a uma voltagem superior. Então um determinado número δ de electrões secundários (tipicamente 3-10) são ejectados. Em cada dínodo seguinte cada electrão ejecta δ electrões secundários, resultando numa amplificação total (número de electrões que chegam ao ânodo por cada fóton incidente) de $G = \delta^n$, onde n é o número de dínodos. Tipicamente, o ganho médio atinge $10^5 - 10^8$. Os electrões que são colectados no ânodo originam o sinal de saída na forma de uma pequena corrente na gama de picoamperes ou microamperes [3].

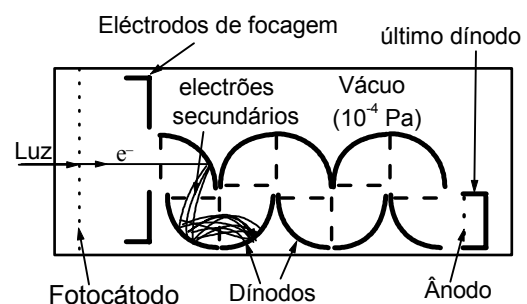


Figura 3.3 – Representação esquemática de um tubo fotomultiplicador.

A partir de 900 nm os tubos fotomultiplicadores têm uma sensibilidade baixa. Nesta região são usados os fotodíodos que são detectores fotovoltaicos. Nestes, a luz é detectada por fotoexcitação de pares electrão-lacuna próximo duma junção de semicondutores. A absorção de fótons com energia superior à energia de hiato leva à formação de pares electrão-lacuna. Em seguida, a separação do electrão e da lacuna cria uma pequena diferença de potencial em torno da junção. Os materiais semicondutores normalmente usados na junção são do tipo p e do tipo n. A voltagem gerada pela iluminação do fotodíodo pode ser medida com um circuito simples. Para melhorar a sensibilidade podem ser usados amplificadores operacionais. Os detectores mais utilizados são os de silício (200-1100 nm) e os de germânio (400-1800 nm) [3]. Para materiais com uma pequena energia de hiato (por exemplo Ge) a sensibilidade (sinal/ruído) à temperatura ambiente é reduzida devido à geração térmica de transporte de carga. O arrefecimento a 77 K, com azoto líquido, permite reduzir o ruído nestes detectores aumentando significativamente a sua sensibilidade.

A figura 3.4 apresenta um esquema de um dispositivo de acoplamento de cargas (CCD). Uma CCD consiste numa matriz de condensadores metal-óxido-semicondutor (MOS), os quais são fabricados a partir de silício tipo-p suportado numa camada isolante de SiO_2 . Por cima da camada de SiO_2 é depositada uma fina estrutura metálica designada receptor. São feitos contactos eléctricos entre o receptor e o substracto de Si. Quando uma voltagem positiva é aplicada sobre o receptor, as lacunas afastam-se deste. A iluminação do condensador MOS resulta na criação de electrões livres e de lacunas.

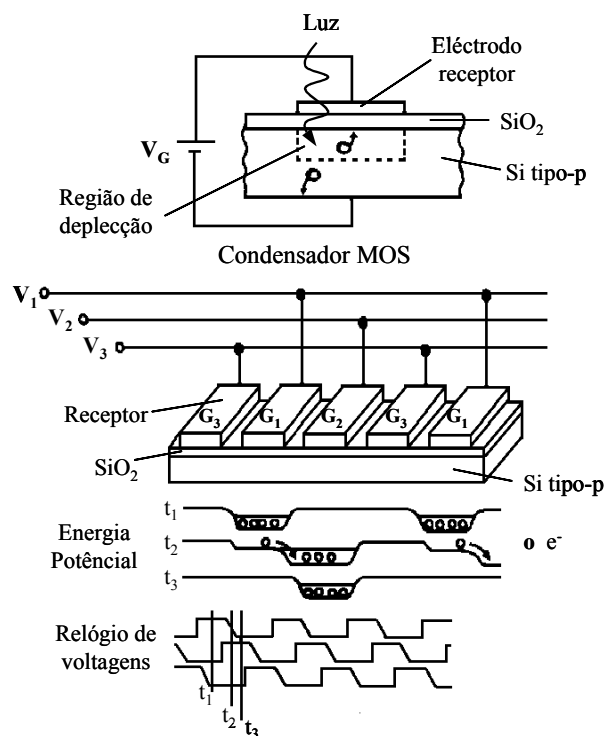


Figura 3.4 – Esquema representativo de uma CCD ilustrando o seu funcionamento [3].

Os electrões são colectados na interface Si-SiO₂ sob o receptor ao longo da aplicação da diferença de potencial (tempo de integração). O número de electrões formados sob o receptor é proporcional ao número de fotões incidentes.

Cada pixel de uma CCD consiste num conjunto de três receptores. Durante a iluminação é aplicada uma voltagem aos receptores G_1 via linha de voltagem V_1 sendo colectados todos os electrões provenientes dos receptores G_1 . A quantificação é feita por transferência da carga colectada em cada pixel, ponto por ponto para o detector. A transferência de electrões é controlada por aplicação de voltagens a G_1 , G_2 e G_3 de cada pixel na sequência mostra na figura 3.4. Aplicando uma voltagem V_2 igual a V_1 os electrões acumulados espalham-se numa área sob G_1 e G_2 . A redução da voltagem V_1 faz mover os electrões para o receptor G_2 . A aplicação da mesma sequência de voltagens a G_2 e G_3 permite que os electrões se movam para o receptor G_3 . As sequências de voltagem, controladas pelo relógio da CCD, são repetidas diversas vezes. Desta forma o número de electrões (proporcional à intensidade da luz incidente) é medido para todos os pixels da CCD. A sensibilidade da CCD é muito elevada e a sua principal fonte de ruído são os electrões térmicos que podem ser eliminados por arrefecimento [3].

Para muitas aplicações em espectroscopia de luminescência uma CCD linear é suficiente para colectar um espectro. A CCD pode medir instantaneamente um espectro completo sem a necessidade de fazer o varrimento do monocromador. Neste caso a luz difractada por uma rede de difracção fixa incide na CCD e cada pixel desta detecta luz com um comprimento de onda ligeiramente diferente. A resolução é determinada pelo número de pixels da CCD e pela dispersão linear do monocromador. A resposta espectral da CCD é determinada pela absorção de luz no substrato de Si e é similar à do fotodíodo de Si (200-1100 nm) [3].

3.2.4 – Condições experimentais

Os espectros de fotoluminescência no visível em estado estacionário, no modo de emissão e excitação, foram medidos numa gama de temperaturas entre 12 e 300 K. A temperatura de 12 K é atingida usando um criostato de ciclo fechado refrigerado a hélio, APD Cryogenics-HC2. Uma resistência colocada junto à ponta fria do criostato permite variar a temperatura. Esta é controlada, com uma precisão de 0.1 °C, por um controlador

de temperatura APDE 3700 acoplado a um termopar de Cromel-Ouro. Um sistema de vácuo composto por uma bomba rotativa e por uma bomba difusora de Edwards é utilizado para obter uma pressão no interior do criostato da ordem dos 10^{-5} - 10^{-6} Torr a fim de garantir um bom isolamento térmico do sistema.

A figura 3.5 apresenta um esquema representativo da configuração utilizada na aquisição dos espectros de fotoluminescência no visível. No meu trabalho, em geral, foi usada como fonte de excitação uma lâmpada de arco de Xe de 150 W acoplada a um monocromador TRIAX 180 da Jobin Yvon-Spex (0.19 m de distância focal, montagem Czerny-Turner, rede de difracção de 1200 estrias/mm, eficiência máxima a 330 nm e uma dispersão linear recíproca de 3.53 nm/mm) permitindo uma resolução máxima de 0.3 nm para os espectros de excitação. A emissão da amostra é colectada com um espectrómetro HR 460 da Jobin Yvon-Spex (0.46 m de distância focal, montagem Czerny-Turner, rede de difracção de 1200 estrias/mm, eficiência máxima a 500 nm com uma resolução máxima de 0.03 nm) que está acoplado a um fotomultiplicador Hamamatsu R928. Todos os parâmetros necessários à aquisição dos espectros, tais como gama de comprimentos de onda e largura das janelas de entrada/saída, são controlados electronicamente pelo controlador Data Scan 2 da Jobin Yvon-Spex por sua vez ligado ao computador. Todos os espectros de emissão foram corrigidos em relação à resposta do fotomultiplicador.

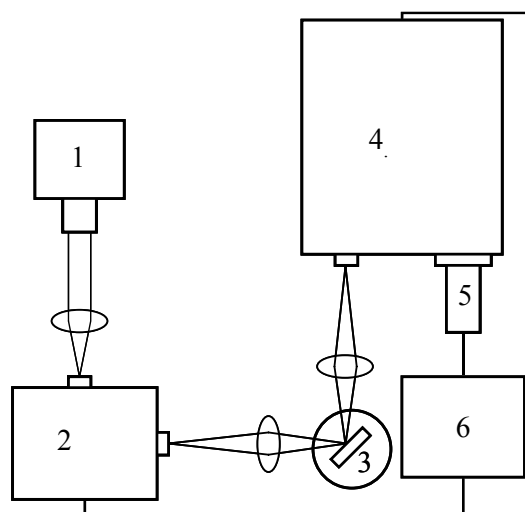


Figura 3.5 – Esquema de montagem experimental utilizada na obtenção dos espectros de luminescência em modo estacionário na região do visível. (1) Lâmpada de Xe; (2) monocromador de excitação; (3) criostato + amostra; (4) monocromador de emissão; (5) fotomultiplicador; (6) computador + controlador de dados.

A figura 3.6 apresenta o esquema da montagem experimental utilizada na obtenção dos espectros resolvidos no tempo e na determinação dos tempos de vida. A principal diferença em relação à montagem anterior é a substituição da lâmpada contínua por uma pulsada (5 mJ/pulso, 3 μ de largura de banda) acoplada a um fosforímetro Spex 1934C controlado por um “Datamate” Spex DM 1B. Neste caso, o monocromador de excitação é o Kratos GM 252 (0.25 m de distância focal, rede de difração de 1180 estrias/mm, eficiência máxima a 300 nm e uma dispersão linear recíproca de 3.3 nm/mm) que opera entre 180 e 800 nm. O monocromador de emissão é um Spex 1704 (1 m de distância focal, montagem Czerny-Turner, rede de difração de 1200 estrias/mm, eficiência máxima a 500 nm e uma dispersão linear recíproca de 0.8 nm/mm) que opera entre 175 e 900 nm. O fotomultiplicador é um RCA, modelo C31034. O fosforímetro permite fazer medições com um determinado atraso em relação aos impulsos da lâmpada. Os parâmetros experimentais importantes são: o tempo de atraso (0.08 - 10000 ms) do início da aquisição relativamente ao pulso de excitação (SD - “*Sample Delay*”); o tempo de aquisição do sinal (0.01 - 1000 ms, SW - “*Sample Window*”); o número de impulsos da lâmpada para cada ponto (1 - 999, FDP - “*Flashes data point*”); e o tempo entre impulsos (0.03 - 20 s, TBF - “*Time Between Flashes*”), que deve ser sempre superior a SD+SW+10ms. Estes parâmetros foram ajustados para cada experiência de forma a ter boas intensidades e linhas de base.

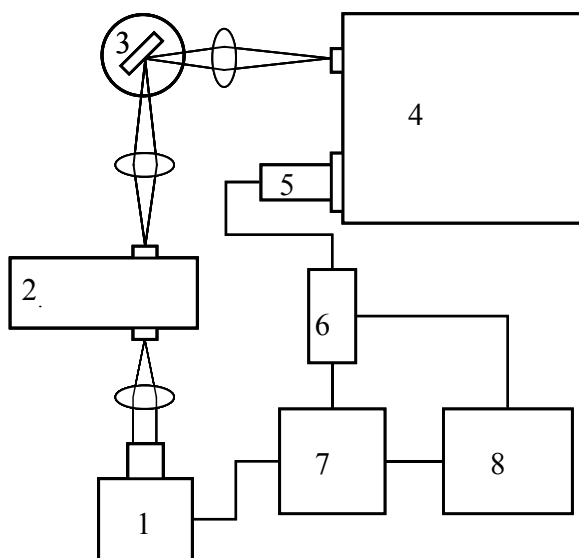


Figura 3.6 – Esquema de montagem experimental utilizada na obtenção dos espectros de emissão resolvidos no tempo e nos tempos de vida registados na região do visível. (1) Lâmpada de Xe pulsada; (2) monocromador de excitação; (3) criostato + amostra; (4) monocromador de emissão; (5) fotomultiplicador; (6) amplificador; (7) fosforímetro; (8) computador.

Os espectros de excitação de Eu^{3+} e Tb^{3+} apresentados no capítulo 7 foram registados num equipamento Fluorolog-3, modelo FL3-2T com duplo monocromador de excitação, Triax 320 e um monocromador de emissão Triax 320 da Jobin Yvon-Spex (0.32 m de distância focal, montagem Czerny-Turner, rede de difracção de 1200 estrias/mm, eficiência máxima a 330 e 500 nm respectivamente, uma dispersão linear recíproca de 2.64 nm/mm) com uma resolução máxima em modo de emissão de 0.06 nm. Uma lâmpada de arco de Xe de 450 W é utilizada como fonte de excitação. Os espectros de excitação foram corrigidos entre 240 e 600 nm para a distribuição espectral da lâmpada com um detector referência de fotódiodo acoplado ao espectrómetro. A resposta dos monocromadores e do detector do espectrómetro é feita usando a correcção fornecida pelo fabricante. Os tempos de vida e os espectros de emissão resolvidos no tempo apresentados no capítulo 7 foram obtidos neste equipamento utilizando um fosforímetro 1934D3 acoplado ao Fluorolog-3 e uma lâmpada pulsada de Xe (5 mJ/pulso, 3 μ de largura de banda).

Os espectros de emissão na região do infravermelho foram realizados essencialmente num espectrómetro de transformadas de Fourier Bruker IFS 66v, no qual o elemento dispersor de luz é um interferómetro, a operar no modo de luminescência, com separador de feixe de quartzo. A excitação utilizada foi um laser de Ar^+ da Spectra-Physics, modelo 2016 ($\lambda_{\text{Exc.}}$ = 476.5 488 e 514.5 nm. A detecção da emissão das amostras foi efectuada por um detector de germânio da North-Coast, modelo EO-817, arrefecido à temperatura do azoto líquido. Os espectros foram obtidos com uma resolução superior a 2 cm^{-1} . A temperatura da amostra é controlada utilizando um criostato de ciclo aberto Oxford Cryosystems refrigerado a hélio (4.2 – 300 K) ou a azoto (77 – 300 K) líquidos. Foram ainda adquiridos espectros de emissão num espectrómetro FT-Raman Bruker, modelo RFS 100. Os espectros foram adquiridos numa configuração de retro-difusão à temperatura ambiente com uma resolução de 2 cm^{-1} . Como fonte de excitação foi utilizado um laser YAG:Nd ($\lambda_{\text{Exc.}}$ = 1064 nm) com uma potência variável entre 15 e 200 mW. Os valores das energias do espectro obtido, dadas em desvio de Raman, E_{Raman} (cm^{-1}), podem ser facilmente corrigidas para energias de emissão, $E_{\text{Em.}}$ (cm^{-1}) aplicando a expressão $E_{\text{Em.}} = E_{\text{Laser(YAG:Nd)}} - E_{\text{Raman}}$, onde $E_{\text{Laser(YAG:Nd)}} = 9398.5 \text{ cm}^{-1}$.

Os espectro de excitação da amostra de $\text{Na}_3\text{ErSi}_3\text{O}_9$ (com detecção a 1537.5 nm), apresentados no capítulo 7, foram colectados pelo Doutor José P. Rainho utilizando um espectrómetro dispersivo com montagem semelhante ao apresentado na figura 3.5 [7]. A

fonte de excitação foi a lâmpada de Xe acoplada ao monocromador de excitação Kratos GM 252 anteriormente descrito. O espectrómetro de emissão usado foi um Spex, modelo 1000 M (1 m de distância focal, montagem Czerny-Turner, rede de difracção de 600 estrias/mm, eficiência máxima a 1600 nm) a operar entre 800 e 1800 nm. A detecção da emissão foi efectuada pelo detector de germânio da North-Coast (modelo EO-817) arrefecido à temperatura do azoto líquido. O sinal é enviado para um registador Philips PM8251A que permite o registo dos espectros em papel, posteriormente digitalizados.

Os espectros de emissão no visível das amostras quando expostas a radiação de raios-X foram colectados segundo o esquema da figura 3.7. A amostra foi colocada no interior de um difractómetro de raios-X de pós convencional (Philips X'Pert MPD) e irradiada com raios-X Cu K α . A luz visível emitida foi colectada com uma fibra óptica de elevada sensibilidade no UV-vis, transmitida para o espectrómetro reduzido com rede de difracção de 600 estrias/mm, eficiência máxima a 500 nm, e equipado com uma CCD de matriz linear com 2048 elementos (PC 2000, Ocean Optics, Inc.). O espectrómetro foi montado num dispositivo A/D ISA-bus a 1 MHz instalado directamente num computador pessoal. A configuração utilizada permite uma resolução máxima de 1.5 nm. A luz ambiente foi eliminada isolando o equipamento com um pano opaco. O tempo de integração (parâmetro experimental mais relevante) foi fixado (500 s) de forma a comparar quantitativamente a intensidade da emissão das diversas amostras.

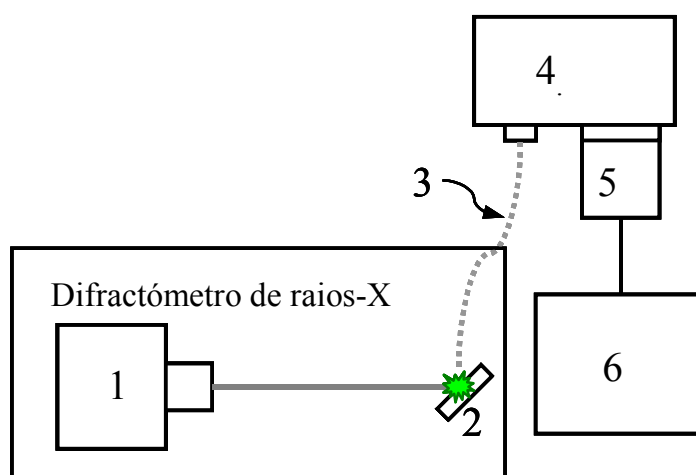


Figura 3.7 – Esquema de montagem experimental utilizada na obtenção dos espectros de emissão com excitação de raios-X. (1) Fonte de raios-X (radiação Cu K α); (2) amostra; (3) fibra óptica; (4) monocromador (rede de difracção); (5) CCD de matriz linear; (6) computador.

3.3 – Outras técnicas utilizadas

3.3.1 – Espectroscopia de ressonância magnética nuclear [8,9]

Os espectros de ressonância magnética nuclear de estado sólido foram obtidos num espectrómetro Bruker Avance 400 a 9.4 T.

Todos os espectros de ^{29}Si MAS RMN apresentados foram obtidos a 79.5 MHz, com impulso de 40° , tempo de espera entre impulsos de 5 a 60 s e com uma frequência de rotação da amostra de 5kHz. Os desvios químicos são referidos em ppm relativamente ao sinal do tetrametilssilano (TMS).

Os espectros de ^{23}Na foram registados a 105.81 MHz com impulsos de 15° e um tempo de espera entre impulsos de 2 s. Os desvios químicos são referidos em ppm relativamente ao sinal de uma solução aquosa de NaCl (1M).

3.3.2 – Difracção de raios-X [10]

Os difractogramas de raios-X (DRX) de pós foram obtidos num difractómetro Philips X'Pert MPD utilizando radiação Cu K α ($\lambda=1.54180 \text{ \AA}$).

Para todas as amostras preparadas os difractogramas foram normalmente registados entre 3° e 40° (2θ) utilizando um passo de 0.05° e uma velocidade de $0.3^\circ/\text{min}$. Os difractogramas de raios-X de pós necessários para resolução das estruturas ou para refinamento foram efectuados numa gama de 2θ mais alargada (tipicamente 3° - 140°) e com um varrimento mais lento (*ca.* 10 s por ponto).

Os refinamentos de Rietveld e a resolução das estruturas dos materiais AV-9 (capítulo 4) e AV-20 (capítulo 5) foram efectuados em colaboração com o Doutor Artur Ferreira. As medidas de difracção de raios-X de cristal único do material Eu-AV-21 (capítulo 6) e a resolução da sua estrutura foram obtidas pelo Doutor Filipe Almeida Paz.

3.3.3 – Espectroscopia de Raman [11,12]

Os espectros de Raman foram obtidos num espectrómetro FT-Raman Bruker, modelo RFS 100. Estes espectros foram adquiridos com uma configuração de retro-difusão à temperatura ambiente com uma resolução de 2 cm^{-1} . Um laser de YAG:Nd ($\lambda_{\text{Exc.}}=1064\text{ nm}$) foi utilizado como fonte de excitação (potência de excitação de 200 mW).

3.3.4 – Espectroscopia de infravermelho [11,12]

Os espectros de absorção no infravermelho com transformadas de Fourier (FTIR) foram obtidos num espectrómetro Unicam Mattson, modelo 7000 FTIR. Os espectros foram registados à temperatura ambiente, no intervalo de frequências correspondente à região do infravermelho médio ($4000 - 300\text{ cm}^{-1}$), com uma resolução de 4 cm^{-1} e uma média de 128 transientes. As amostras (*ca.* 0.15 mg) foram dispersas em KBr (*ca.* 200 mg) e conformadas em pastilhas, sob pressão.

3.3.5 – Reflectância difusa de UV-vis [13]

Os espectros de absorção no UV-vis foram registados num espectrómetro Shimadzu, modelo 3101PC, em modo de reflectância difusa (DR-UV), usando como referência BaSO_4 .

3.3.6 – Microscopia electrónica de varrimento/ Espectrometria de energia dispersiva [14]

As análises da morfologia dos cristais foram efectuadas por microscopia electrónica de varrimento (MEV) num microscópio electrónico Hitachi 4100 SEM Field Emission Gun com um filamento de tungsténio, a operar a 25 kV. A resolução máxima para uma amostra ideal é de 15 Å . Para se realizar a análise as amostras são colocadas num suporte de alumínio e cobertas com um filme de carbono. A deposição de carbono produz um revestimento condutor que reduz o efeito de acumulação de carga à superfície dos cristais, melhorando a qualidade da imagem obtida.

O sistema da Römteck de espectrometria de energia dispersiva (EDS) com janela polimérica, acoplado ao microscópio electrónico, permite fazer uma análise química elementar a cristais ou a porções destes.

3.3.7 – Análise elementar

As análises químicas elementares por ICP-AES (*Inductively Couple Plasma Analysis Emission Spectrometry*) foram realizadas por Kingston Analytical Services, Kingston upon Thames, em Inglaterra e por C.A.C.T.I. - Laboratorio Análisis Instrumental, University of Vigo, em Espanha. Antes da análise as amostras foram fundidas com tetraborato de lítio a uma temperatura de 1050 °C e dissolvidas/diluídas com ácido nítrico.

3.3.8 – Análise termogravimétrica [15]

As análises termogravimétricas foram registadas entre 25 e 900 °C numa termobalança Shimadzu TGA-50. As amostras foram aquecidas ao ar com uma velocidade de aquecimento de 5 °C/min.

3.3.9 – Medidas de adsorção [16]

As isotérmicas de adsorção foram realizadas pela Doutora Anabela Valente numa microbalança electrónica C. I. Instruments, modelo MK2-M5 ligada a uma linha de vácuo. As amostras foram previamente desidratadas durante a noite até uma pressão residual de ca. 10^{-4} mbar. As isotérmicas de adsorção de água foram realizadas à temperatura ambiente, enquanto que as isotérmicas de adsorção de azoto foram realizadas a 77 K (temperatura do azoto líquido).

3.4 – Bibliografia

- [1] V. P. Gribkovskii em *Luminescence of Solids*, editado por D. R. Vij (Plenum Press, New York, 1998).
- [2] J.-C. G. Bünzli em *Lanthanide Probes in Life, Chemical and Earth Science*, editado por J.-C. G. Bünzli e G. R. Choppin (Elsevier, Amsterdam, 1995).
- [3] A. Meijerink em *Luminescence of Solids*, editado por D. R. Vij (Plenum Press, New York, 1998).
- [4] D. Skoog, F. Holler, T. Nieman, *Principles of Instrumental Analysis*, fifth edition (Saunders College Publishing, Orlando-Florida, 1998).
- [5] H. Willard, L. Merritt, Jr. e J. Dean, *Análise Instrumental* (Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, 1974).
- [6] E. Hecht, *Óptica* (Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, 1991).
- [7] José Paulo J. Rainho, Tese de Doutoramento, Universidade de Aveiro, Aveiro, 2002.
- [8] V. M. S. Gil e C. F. G. C. Geraldês, *Ressonância Magnética Nuclear* (Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, 1987).
- [9] G. Engelhardt e D. Michel, *High-Resolution Solid State NMR of Silicates and Zeolites* (John Wiley & Sons, New York, 1987).
- [10] F. S. Borges, *Elementos de Cristalografia* (Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, 1980).
- [11] K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds* (John Wiley & Sons, New York, 1986).
- [12] J. J. C. Teixeira Dias, *Espectroscopia Molecular – Fundamentos, Métodos e Aplicações* (Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, 1986).
- [13] H.-H. Perkampus, *UV-VIS Spectroscopy and its Applications* (Springer-Verlag, Berlin, 1992).
- [14] J. C. H. Spencer, *Experimental High-Resolution Electron Microscopy* (Clarendon Press, Oxford, 1981).
- [15] D. N. Todor, *Thermal analysis of Minerals* (Abacus Press, Kent, 1976).
- [16] W. S. K. Sing, *Adsorption: Science and Technology*, editado por A. E. Rodrigues e colaboradores (Kluwer Academic Publishers, London, 1989).

4 – Silicatos de Lantanídeos Microporosos com Estrutura Semelhante à do Mineral Montregianite

Índice

4.1 – Introdução	69
4.2 – Síntese e preparação das amostras	70
4.3 – Caracterização estrutural	72
4.4 – Luminescência	84
4.4.1 – Emissão do Eu^{3+} e do Tb^{3+} no visível	84
4.4.2 – Emissão do Nd^{3+} e do Er^{3+} no infravermelho	96
4.5 – Conclusões	101
4.6 – Bibliografia	102

4.1 – Introdução

Como resultado de um estudo sistemático, com o intuito de incorporar lantanídeos, opticamente activos, na estrutura de silicatos microporosos, foram obtidos os materiais $(\text{K}_1\text{Na}_2)\text{LnSi}_8\text{O}_{19}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln}=\text{Eu}, \text{Tb}$), designados Eu- e Tb-AV-9 (*Aveiro microporous material number 9*) [1,2]. Estes materiais são emissores de luz visível (vermelho e verde, respectivamente) e têm uma estrutura relacionada com a do mineral montregianite [3,4] e seus análogos sintéticos AV-1 [5-7] e AV-5 [2,8]. O material Tb-AV-9 tem também a capacidade de emitir quando exposto a radiação de raios-X $\text{CuK}\alpha$ [9]. Foram, ainda, obtidos os emissores de infravermelho Nd-AV-9 [10] e Er-AV-9 [9], e amostras de AV-9 com samário, gadolínio, disprósio e itérbio, as quais não exibem propriedades ópticas relevantes. A incorporação simultânea de dois tipos de lantanídeos (Eu^{3+} e Tb^{3+}) na estrutura de AV-9 permite alguma manipulação das suas propriedades de luminescência. As propriedades ópticas dos materiais AV-9 são influenciadas pela presença de moléculas de água na estrutura microporosa que podem ser removidas por desidratação do material. A

calcinação dos materiais AV-9 a temperaturas superiores a 850 °C pode dar origem a novos materiais vítreos (amorfos) luminescentes.

Neste capítulo começo por apresentar a síntese hidrotérmica dos novos silicatos de lantanídeos microporosos. Em seguida é apresentada a sua estrutura, relacionada com a do mineral montregianite, que foi resolvida por difracção de raios-X de pós, tendo em consideração a informação fornecida pela espectroscopia de fotoluminescência. A caracterização estrutural da amostra de samário por RMN de ^{23}Si , apoia a estrutura apresentada para as diversas amostras. Por último, apresenta-se a caracterização óptica das amostras emissoras de luz no visível e no infravermelho contendo, respectivamente, Eu^{3+} ou Tb^{3+} e Nd^{3+} ou Er^{3+} .

4.2 – Síntese e preparação das amostras

O análogo sintético do mineral montregianite, AV-1, foi anteriormente preparado, por via hidrotérmica, no nosso laboratório [5-7]. Posteriormente, foi também obtido o material AV-5 com substituição completa de ítrio por cério, [2,7,8]. No seguimento destes trabalhos, utilizando condições de síntese semelhantes, obtivemos os materiais Ln-AV-9 (Ln=Eu, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Er, Yb) que possuem estruturas relacionadas com a do mineral montregianite. Na figura 4.1 apresenta-se um esquema simplificado dos passos envolvidos na preparação dos materiais AV-9.

Numa síntese típica de Eu-AV-9 uma solução alcalina é obtida a partir da mistura de 3.13 g de solução de silicato de sódio, 10.00 g de água, 0.43 g de KOH, 0.13 g KCl e 0.46 g de NaCl. Após perfeita dissolução, são adicionadas a esta solução, com agitação constante, 0.50 g de $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ previamente dissolvidas em 9.38 g de água. O pH da solução obtida, após diluição de 1 para 100, é de 10.5. No final da síntese (após 6 dias) o pH da solução sobrenadante é de 11.1. O gel resultante, de composição $0.57\text{Na}_2\text{O}:0.37\text{K}_2\text{O}:1.0\text{SiO}_2:0.05\text{Eu}_2\text{O}_3:76\text{H}_2\text{O}$, é colocado num copo de teflon, que depois de fechado é inserido dentro de um autoclave, e levado à estufa. A cristalização efectua-se a 230 °C, sobre pressão autogerada, durante um período de *ca.* 6 dias. O produto resultante é filtrado, lavado com água destilada e seco a cerca de 100 °C durante uma noite. As amostras de Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Er, Yb-AV-9 foram preparadas de forma semelhante

substituindo $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ por igual número de moles de $\text{LnCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Er}, \text{Yb}$).

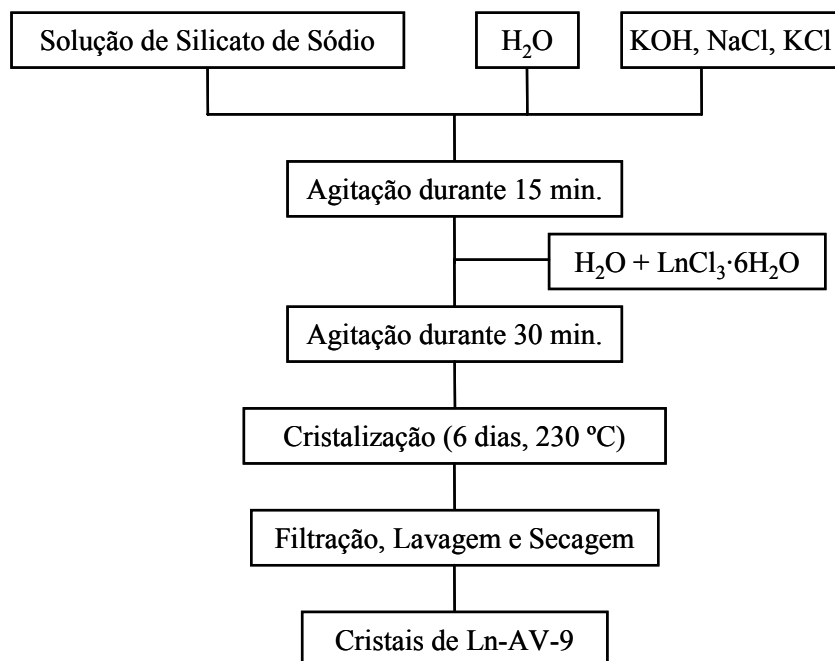


Figura 4.1 – Fluxograma representativo da síntese de Ln-AV-9.

A amostra mista Eu/Tb-AV-9 foi preparada de igual modo colocando no gel inicial quantidades equimolares dos lantanídeos. As características dos reagentes utilizados são apresentadas na tabela 4.1.

Tabela 4.1 – Características dos reagentes utilizados.

Reagente	Composição, Grau de pureza	Marca
Solução de silicato de sódio	27% m/m SiO_2 , 8% m/m Na_2O	Aldrich
NaOH	Pro-análise	Merck
KOH	Pro-análise	Merck
$\text{LnCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Ce}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Tb}$)	99.9%	Aldrich

As amostra desidratadas de Eu- e Er-AV-9 foram obtidas aquecendo o material a $300\text{ }^\circ\text{C}$ durante uma noite, numa linha de vácuo (pressão de *ca.* 10^{-4} mbar), e fechando-o num tubo de vidro de borossilicato com manutenção do vácuo. Os vidros das amostras de Nd- e Er-AV-9 foram obtidos calcinando os materiais de partida a $850\text{ }^\circ\text{C}$ durante 5 h, com subsequente arrefecimento até à temperatura ambiente, com uma taxa de arrefecimento de

5 °C min⁻¹. Após o tratamento térmico, as amostras apresentam uma aparência uniforme, transparente e com ligeira coloração (violeta para Nd³⁺ e rosa para Er³⁺), não sendo por isso detectável segregação do érbio estrutural.

4.3 – Caracterização estrutural

As rotinas de indexação TREOR90 [11] indicaram uma célula unitária monoclinica, $a = 11.989 \text{ \AA}$, $b = 7.020 \text{ \AA}$, $c = 6.568 \text{ \AA}$, $\beta = 90.377^\circ$, com boas figuras de mérito, $M_{30} = 42$ e $F_{30} = 95$. Este resultado foi também confirmado com o programa DICVOL [12].

A espectroscopia de luminescência indicou que a simetria local dos átomos de Eu³⁺ é C_{2h} (pois como demonstra a fotoluminescência o Eu³⁺ encontra-se num centro de inversão) implicando que a célula monoclinica deverá ter um grupo pontual de simetria $2/m$. Com esta informação foram determinados dois grupos cristalográficos possíveis, $P2/m$ e $C2/m$ ($a' = 2a$, $b' = 2b$), que foram usados na determinação da estrutura cristalina.

A determinação *ab initio* da estrutura cristalina a partir dos dados de raios-X de pós efectuou-se com o programa EXPO [13]. Os factores de estrutura foram extraídos usando o método de Le Bail [14]. Em seguida, a estrutura foi resolvida por métodos directos. As duas possíveis estruturas de teste são muito semelhantes: a estrutura com o grupo espacial $P2/m$ possui um único ambiente para os iões Eu³⁺, enquanto que a estrutura com o grupo $C2/m$ apresenta dois ambientes de Eu³⁺ distintos. A espectroscopia de luminescência sugere a presença de dois sítios para o Eu³⁺, como se verá em detalhe mais à frente. Adicionalmente, a estrutura com grupo espacial $C2/m$ apresenta um factor de confiança R menor ao factor exibido pela estrutura com o grupo $P2/m$, respectivamente, 4.8 e 7.6%. O refinamento de Rietveld foi então efectuado no grupo espacial $C2/m$.

As coordenadas atómicas obtidas a partir dos métodos directos foram usadas no refinamento de Rietveld da estrutura com o programa FullProf [15]. O refinamento final foi efectuado entre 12 e 110° 2 θ com 1703 reflexões independentes (a região entre 6.00 e 12.00° 2 θ , contendo a primeira reflexão foi excluída).

Uma vez que os padrões de raios-X dos materiais Eu-AV-9 e Tb-AV-9 são muito semelhantes, a estrutura deste último foi refinada por Rietveld utilizando a estrutura de Eu-AV-9 como modelo inicial. Os dados cristalográficos finais para estes dois materiais, as suas coordenadas atómicas, os comprimentos de ligação e os ângulos de ligação

seleccionados são apresentados nas tabelas do apêndice I desta tese. As figura 4.2 e 4.3 mostram o ajuste final obtido para os padrões de raios-X de pós de Eu-AV-9 e Tb-AV-9. Foi também efectuado o refinamento de Rietveld para uma amostra de Er-AV-9, com a metodologia usada para Tb-AV-9, obtendo-se os seguintes parâmetros para a célula unitária: $a = 23.951 \text{ \AA}$, $b = 14.013 \text{ \AA}$, $c = 6.550 \text{ \AA}$, $\beta = 90.377^\circ$. O ajuste final obtido para o padrão de raios-X do material Er-AV-9 é apresentado na figura 4.4.

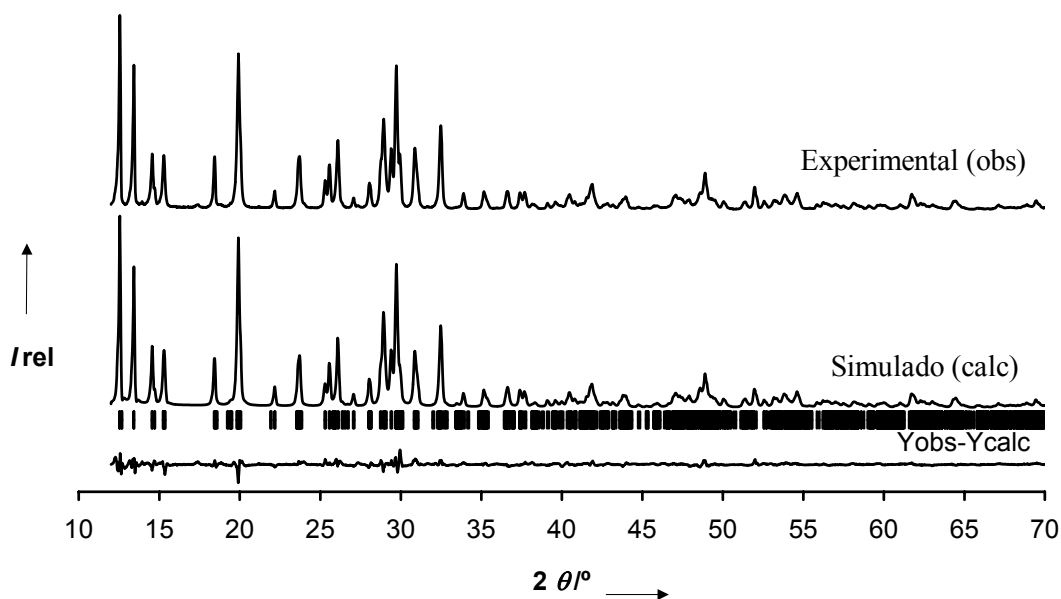


Figura 4.2 – Padrões de raios-X de pós experimental e simulado de Eu-AV-9.

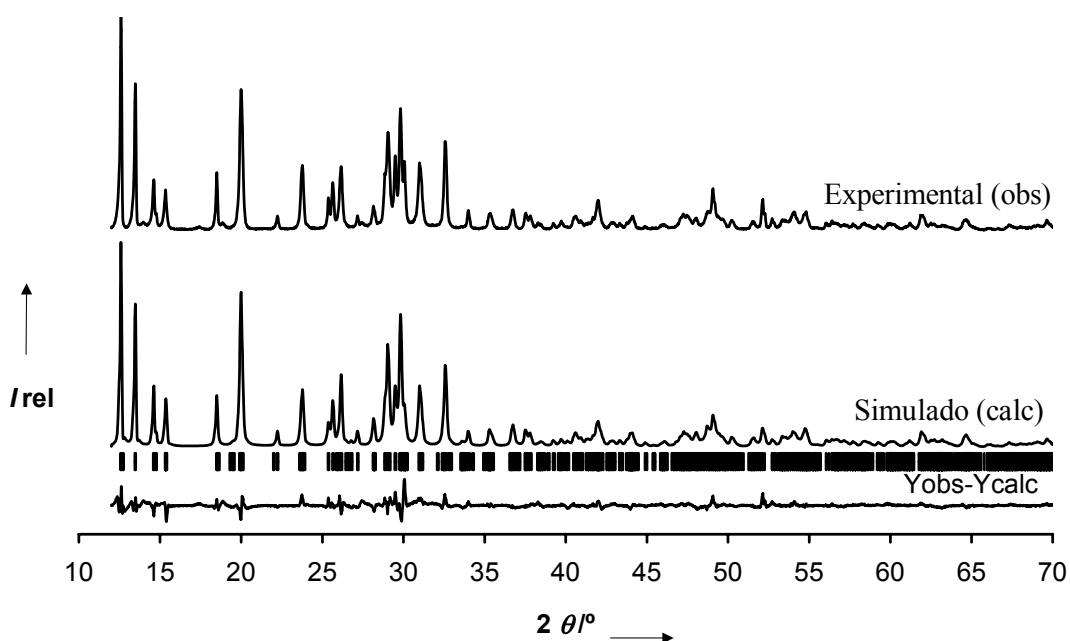


Figura 4.3 – Padrões de raios-X de pós experimental e simulado de Tb-AV-9.

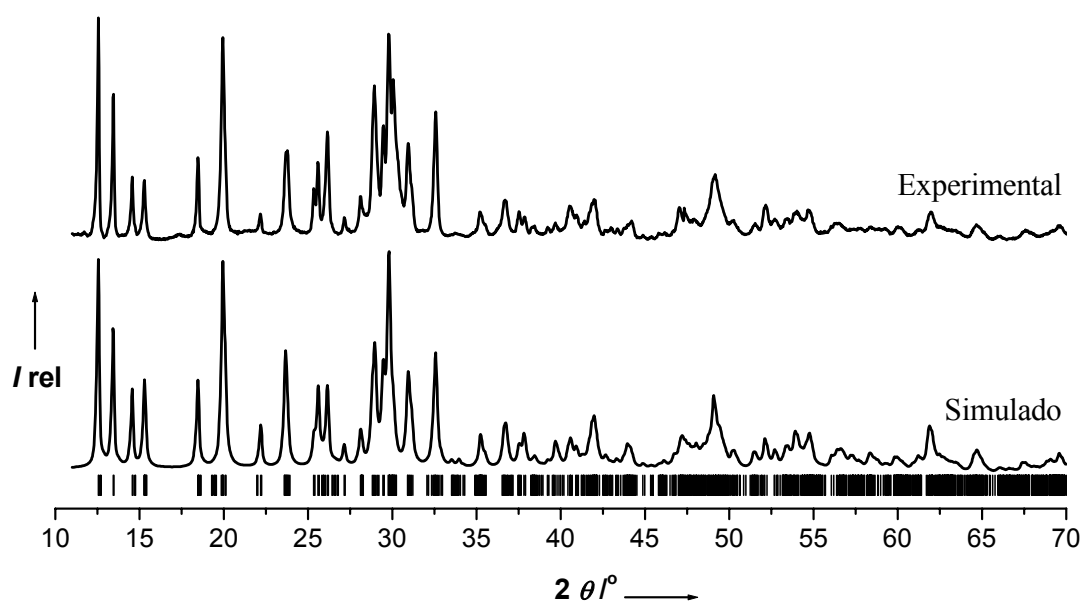


Figura 4.4 – Padrões de raios-X de pós experimental e simulado de Er-AV-9.

A estrutura dos materiais Ln-AV-9 consiste em dois tipos diferentes de camadas que alternam ao longo da direcção [100] (Figura 5a). Uma camada siliciosa dupla, onde a camada simples é do tipo *apophyllite* e é formada por anéis de quatro e oito lados (figura 4.5c). Esta dupla camada siliciosa forma canais abertos, definidos por anéis de oito lados, que se desenvolvem ao longo das direcções [001] e [010] (figuras 4.5a e 4.5b, respectivamente). A camada octaédrica aberta é composta por dois octaedros $[\text{EuO}_6]$ não-equivalentes e por dois octaedros $[\text{NaO}_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ distintos (Figure 5d). Os anéis de oito lados definidos nestas camadas octaédricas apenas definem cavidades, no interior das quais se localizam algumas das moléculas de água zeolíticas, as quais têm acesso ao sistema de canais bidimensional da dupla camada siliciosa. Os iões K^+ e as moléculas de água encontram-se localizados no interior dos canais mais largos que se desenvolvem ao longo da direcção [001] (figura 4.5a).

As camadas tetraédricas dos materiais AV-9 e montregianite são idênticas, no entanto as duas estruturas apresentam características distintas nas respectivas camadas octaédricas (comparar as figuras 4.5c e 4.5d). Do ponto de vista das propriedades de luminescência, a principal diferença entre as camadas octaédricas do AV-9 e da montregianite está no facto de nesta última existir apenas um tipo de Y^{3+} , na fronteira dos poros, enquanto que a estrutura AV-9 contém dois tipos de Ln^{3+} : um isolado pelos octaedros $[\text{NaO}_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ e o outro localizado na fronteira dos poros formados por esta

camada. É expectável que estes factos influenciem a luminescência dos dois centros de Ln^{3+} nos materiais AV-9.

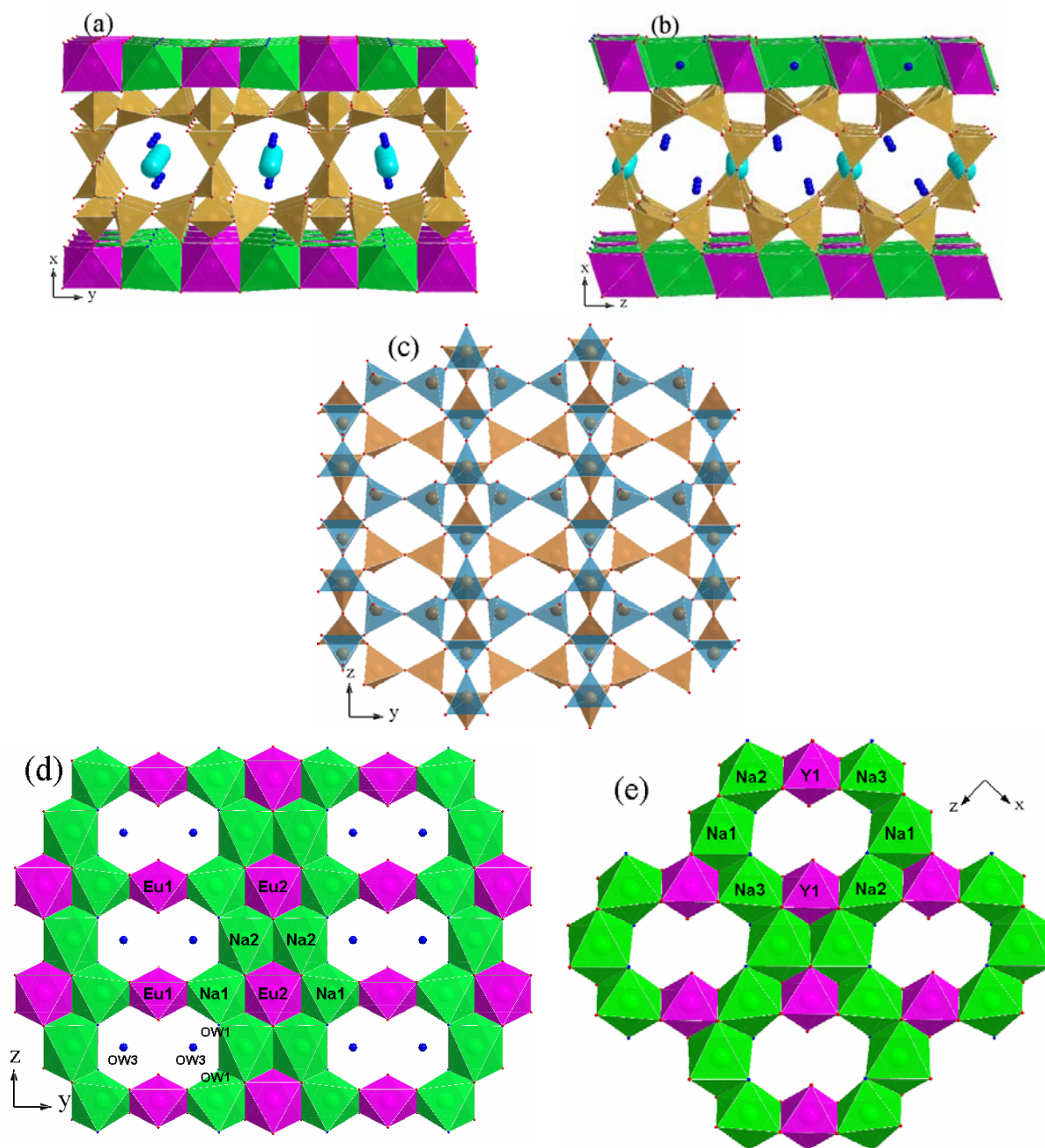


Figura 4.5 – Representação esquemática da estrutura de Eu- e Tb-AV-9 nas várias perspectivas. (a) Alternâncias das camadas siliciosa (tetraédrica) e octaédrica. (b) Canais ao longo do eixo y livres dos cátions. (c) Dupla camada siliciosa resultante da sobreposição de duas camadas tetraédricas do tipo *apophyllite* formadas por anéis de oito e quatro lados. As camadas octaédricas do Eu-AV-9 (d) e da montregianite (e) são significativamente diferentes (as figuras representam apenas um corte planar não sendo projecções reais). Poliedros: púrpura $[\text{LnO}_6]$, verde $[\text{NaO}_4(\text{H}_2\text{O})_2]$, castanho e azul $[\text{SiO}_4]$; esferas: azul claro (K^+), azul (H_2O), vermelho (O^{2-}).

A figura 4.6 mostra os padrões de raios-X de pós experimentais, dos diversos materiais Ln-AV-9 (Ln=Eu, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Er) preparados. Uma vez que todas as amostras apresentam o mesmo conjunto de picos, pode-se afirmar que todas elas são isoestruturais, possuindo a estrutura anteriormente descrita. Para as amostras de Nd-, Dy- e Yb-AV-9 são visíveis picos extra de baixa intensidade (marcados na figura 4.6 com asteriscos), que indiciam a presença de uma impureza não identificada, em quantidade insignificante.

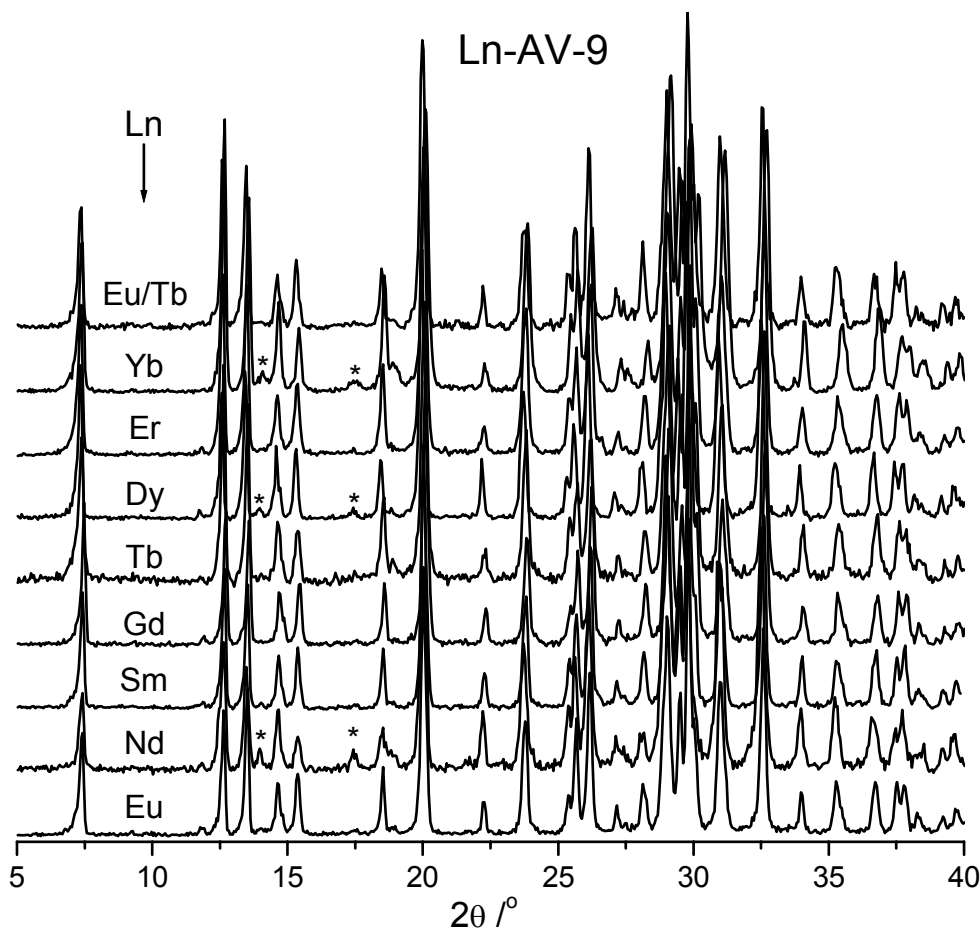


Figura 4.6 – Padrões experimentais de raios-X de pós dos materiais AV-9.

A figura 4.7 apresenta os difractogramas de raios-X de pós do material Er-AV-9 tal como preparado e após calcinação a diferentes temperaturas seguida de re-hidratação ao ar. Como a figura 4.7 mostra o Er-AV-9 é estável até 750 °C, apesar de a esta temperatura já ser notória a presença de uma quantidade significativa de material amorfo. A 800 °C não existe qualquer vestígio de material cristalino e a temperaturas superiores a 850 °C obtém-se um material vítreo. Não é detectável até 1200 °C (máximo experimentado) qualquer

recristalização do material. Este comportamento com a temperatura é idêntico para as restantes amostras de Ln-AV-9, no entanto a temperatura de fusão varia com o lantanídeo incorporado. Por exemplo o Eu-AV-9 é estável até 800 °C.

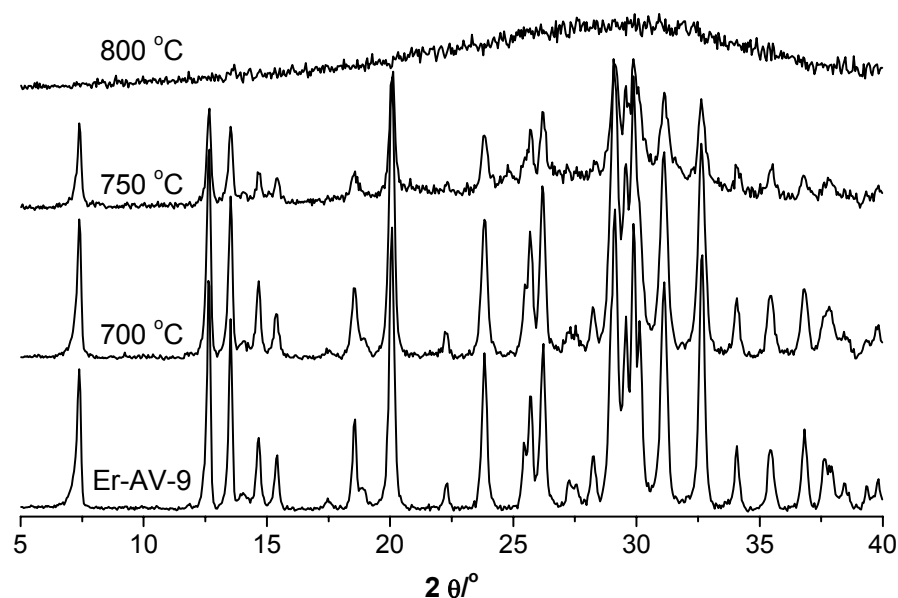


Figura 4.7 – Difractogramas de raios-X de pós do material Er-AV-9 tal como preparado e após calcinação às temperaturas indicadas.

A figura 4.8 mostra as imagens de microscopia electrónica de varrimento dos cristais dos materiais Ln-AV-9 (Ln=Eu, Nd, Sm, Tb, Er). Tipicamente, estes cristais consistem em placas finas sobrepostas, preferencialmente, paralela e longitudinalmente. Como se mostra para o Eu-AV-9 também se podem obter cristais com morfologia bastante diferente (dependendo de pequenas diferenças nas condições de síntese). No caso do Nd-AV-9 além da sua morfologia ser ligeiramente diferente dos restantes casos, o tamanho dos cristais é substancialmente maior (*ca.* 10 μm para Eu-AV-9; *ca.* 80 μm para alguns dos cristais de Nd-AV-9).

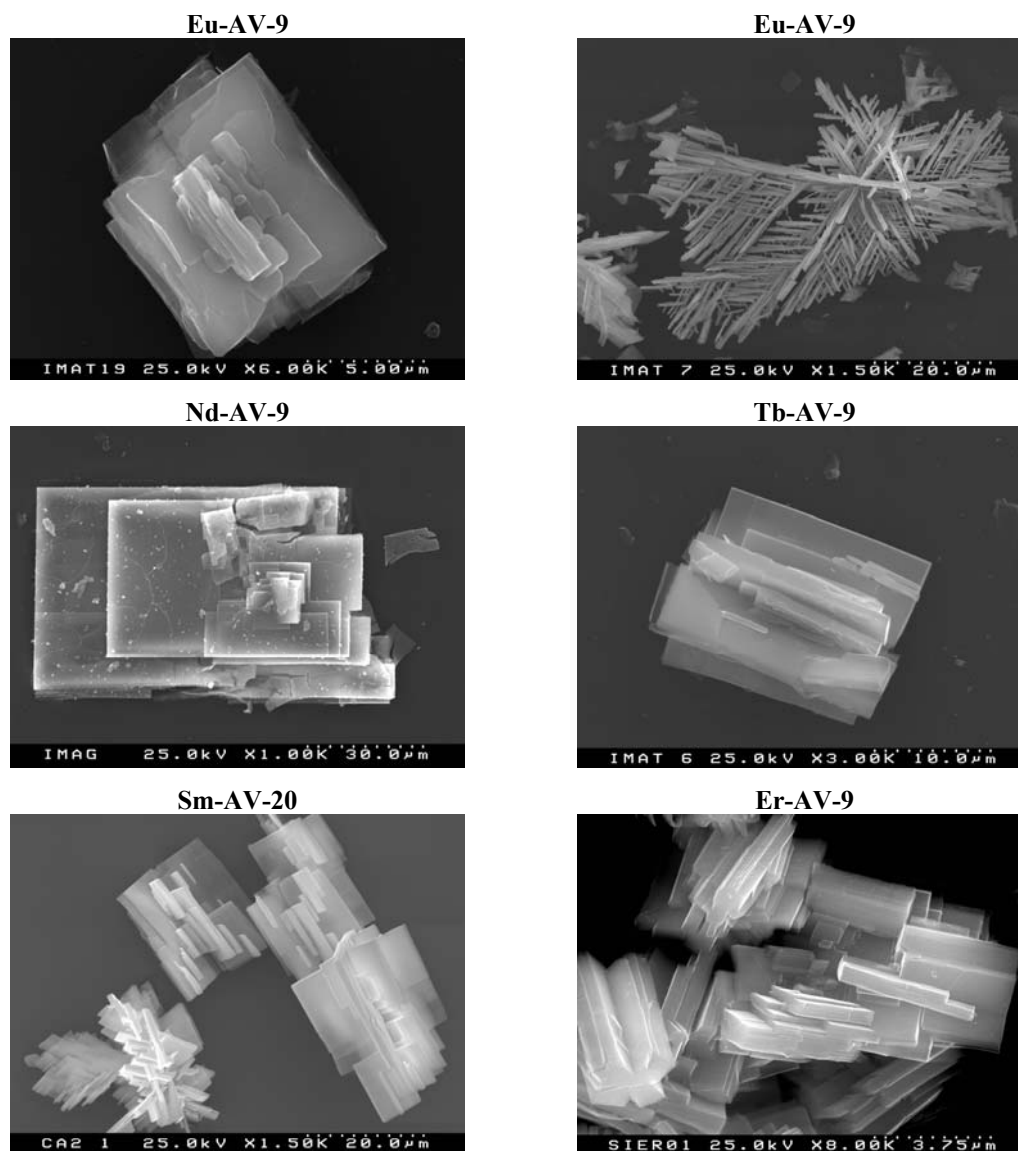


Figura 4.8 – Imagens de microscopia electrónica de varrimento dos cristais de Ln-AV-9.

Os resultados da análise elementar por ICP AES das amostras de Eu- e Tb-AV-9 são apresentados na tabela 4.2. Estes valores estão em razoável consonância com os resultados obtidos pelas técnicas de raios-X de pós.

Tabela 4.2 – Valores das razões molares dos elementos presentes no Eu- e Tb-AV-9 determinados por ICP AES (normalizados em relação ao lantanídeo Eu (Tb)).

Amostra	Si	Eu (Tb)	Na	K
Eu-AV-9	7.9	1.0	2.2	0.9
Tb-AV-9	8.0	1.0	1.8	0.7

As curvas termogravimétricas do Eu-AV-9, realizadas sob ar, são apresentadas na figura 4.9. A desidratação do Eu-AV-9 está completa a *ca.* 300 °C, com uma perda total de massa de *ca.* 10.5%, correspondente a 5 moléculas de água por cada Eu^{3+} . Como mostra a figura a perda de água, após calcinação a 500 °C seguida de re-hidratação, é reversível. As perdas de água para os materiais contendo outros lantanídeos, tais como Tb-AV-9 (10.5%) e Er-AV-9 (10.3%) correspondem ao mesmo número de moléculas de água por íon lantanídeo.

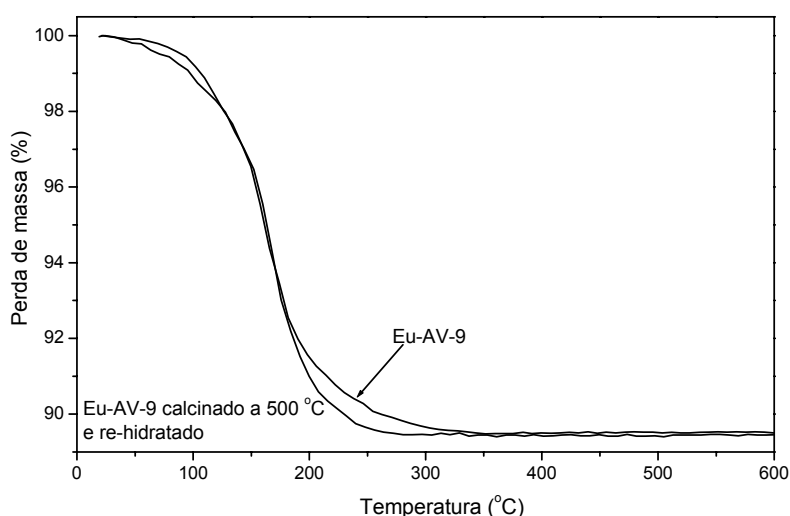


Figura 4.9 – Análise termogravimétrica do Eu-AV-20 tal como preparado e após calcinação a 800 °C seguida de re-hidratação.

As isotérmicas de adsorção de N_2 dos materiais Eu- e Tb-AV-9 são do tipo I, segundo a classificação da IUPAC ($d < 2$ nm), característica de materiais microporosos com uma área superficial externa desprezável. A tabela 4.3 apresenta os valores obtidos para a adsorção máxima de N_2 , a área superficial de Langmuir (área específica interna) (S) e o volume específico total dos poros (TPV) para estes dois materiais e para a montregianite sintética (AV-1).

Tabela 4.3 – Dados das isotérmicas de adsorção dos materiais Eu- e Tb-AV-9 e do AV-1.

Amostra	Perda de massa ^a (%)	max. N_2 adsorvido ^b ($\text{mmol.g}_{\text{solid}}^{-1}$)	S (m^2/g)	TPV (cm^3/g)
Eu-AV-9	10.4	1.3	128.5	0.046
Tb-AV-9	10.6	0.9	91.2	0.032
AV-1	10.5	1.4	140.9	0.050

^a Após desidratação a 270 °C com uma pressão residual de *ca.* 10^{-4} mbar.; ^b com P/P_0 *ca.* 0.95.

Devido ao paramagnetismo dos íons lantanídeos Eu^{3+} , Tb^{3+} e Er^{3+} não foi possível obter espectros de RMN de ^{29}Si MAS de qualidade aceitável para as amostras de Eu-, Tb- e Er-AV-9. Uma vez que o Sm^{3+} é substancialmente menos paramagnético do que os restantes lantanídeos (com exceção de La^{3+} e Lu^{3+} , que não são paramagnéticos), obteve-se o espectro de RMN de ^{29}Si MAS de Sm-AV-9 com uma boa qualidade (figura 4.10). Este apresenta seis ressonâncias, entre -100 e -120 ppm, com intensidades relativas de *ca.* 2:1:1:2:1:1 (figura 4.10). Este resultado está em completo acordo com a estrutura cristalina de raios-X proposta para os materiais AV-9, a qual indica a existência de seis sítios de Si distintos, dois dos quais com população dupla.

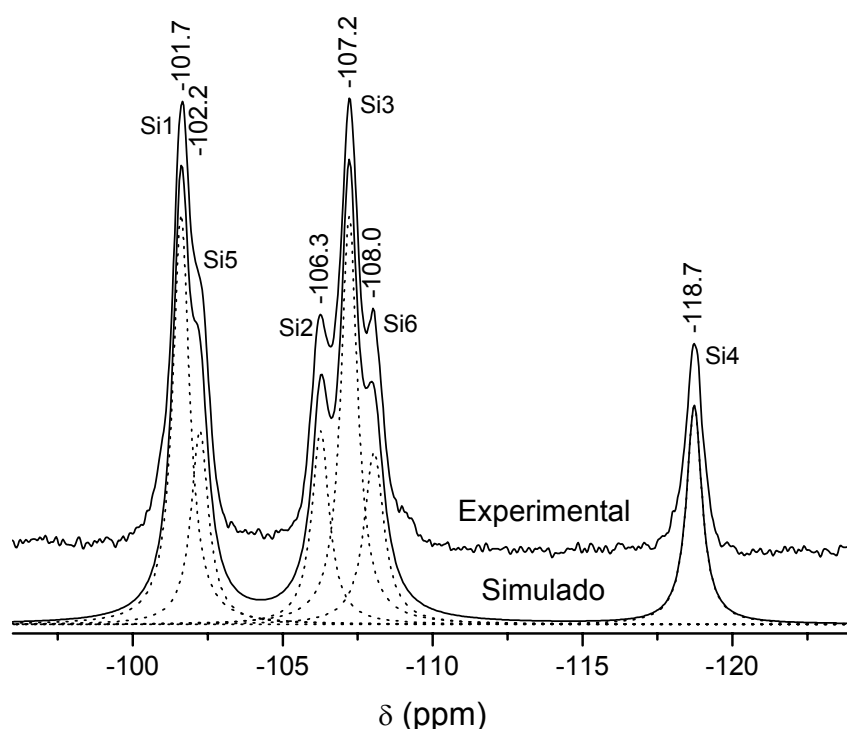


Figura 4.10 – Espectro experimental e simulado de RMN de ^{29}Si MAS do material Sm-AV-9.

A figura 4.11 mostra os diversos ambientes de Si presentes nos materiais AV-9 de acordo com a estrutura proposta. Si4 e Si6 têm ambientes do tipo $\text{Q}^4 \text{Si}[4\text{Si}]$ (ocupação $\frac{1}{2}$) e deverão apresentar ressonâncias a menores frequências. Apesar de Si4 e Si6 terem ambientes químicos semelhantes, considerando os dados estruturais de Eu-AV-9, apresentam diferenças significativas na distância média das ligações Si–O (1.598 e 1.623 Å, respectivamente) e no ângulo médio Si–O–Si (154.0 e 148.7 °). Considerando a conhecida correlação entre o desvio químico de ^{29}Si e o comprimento médio da ligação

Si—O e o ângulo médio Si—O—Si nos silicatos [16] podemos atribuir a ressonância a -118.7 ppm a Si4. A ressonância a -108.0 ppm pode ser atribuída a Si6. Si2 e Si5, também com ocupação de $\frac{1}{2}$, têm ambientes do tipo Q^3 , Si[3Si; 1Ln, 2Na] e Si[3Si; 1Ln], respectivamente (figura 4.11). O oxigénio de Si2, também partilhado por um Ln^{3+} e dois Na^+ , deverá apresentar uma electronegatividade efectiva superior (maior deficiência de carga) e por isso deve apresentar uma ressonância com um maior desvio, como se depreende da conhecida relação entre o desvio químico e a electronegatividade de grupo [16]. Atribuímos assim a ressonância a -106.3 e a -102.2 ppm a Si2 e Si5, respectivamente. Os restantes sítios, Si1 e Si3 têm uma ocupação dupla dos anteriores e ambientes do tipo Q^3 , Si[3Si; 1Ln, 1Na] e Si[3Si; 1Ln, 2Na], respectivamente (figura 4.11). Pela mesma ordem de ideias apresentadas anteriormente atribuímos as ressonâncias a -107.2 e -101.7 ppm, com intensidades relativas duplas, a Si3 e Si1 respectivamente. Após esta atribuição, ao comparar o comprimento médio da ligação Si—O para os ambientes idênticos Si2 e Si3 (1.621 e 1.609 Å, respectivamente), verificamos que as atribuições efectuadas, para estes dois sítios, estão em acordo com o esperado pelo critério do comprimento de ligação Si—O.

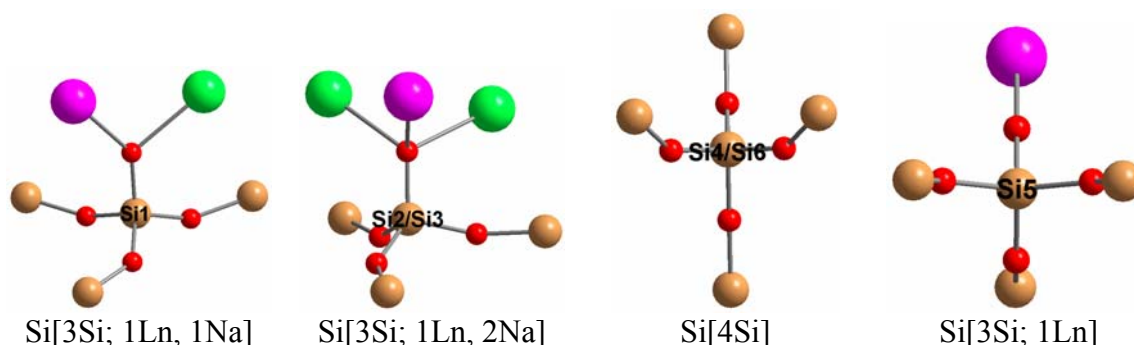


Figura 4.11 – Ambientes químicos locais de Si na estrutura dos materiais AV-9. A púrpura Ln^{3+} , verde Na^+ , castanho Si^{4+} , vermelho O^{2-} .

O espectro de RMN de ^{29}Si MAS do Sm-AV-9 mostra uma diferença significativa da camada siliciosa do AV-9 relativamente à montregianite. A estrutura da montregianite apresenta oito sítios de Si^{4+} distintos e o espectro de RMN de ^{29}Si MAS do AV-1 (montregianite sintética) pode facilmente ser desconvoluído em oito picos. Os dois picos correspondentes aos dois ambientes Q^4 presentes na montregianite aparecem isolados e próximos um do outro a desvios químicos mais elevados em relação aos restantes que são do tipo Q^3 [7]. A diferença indicada pelos dados estruturais da montregianite para a

distância média das ligações Si—O e do ângulo médio Si—O—Si para estes dois sítios é significativamente inferior à indicada pela estrutura do AV-9 (ca. $\frac{1}{3}$ para a montregianite) [4]. Assim o espectro de RMN de ^{29}Si MAS do Sm-AV-9, em perfeita consonância com a estrutura indicada para os materiais AV-9, não se ajustaria razoavelmente aos dados estruturais da montregianite.

Devido à forte interação entre o núcleo ^{23}Na e os centros paramagnéticos de Eu^{3+} , o espectro de RMN de ^{23}Na MAS do material Eu-AV-9 apresenta um pico (com um ombro) centrado a 2 ppm com bandas laterais intensas entre 800 e -600 ppm (figura 4.12). O espectro de RMN de ^{23}Na 3Q MAS da mesma amostra (figura 4.13) revela a presença de dois picos, suportando assim a estrutura proposta para Eu-AV-9.

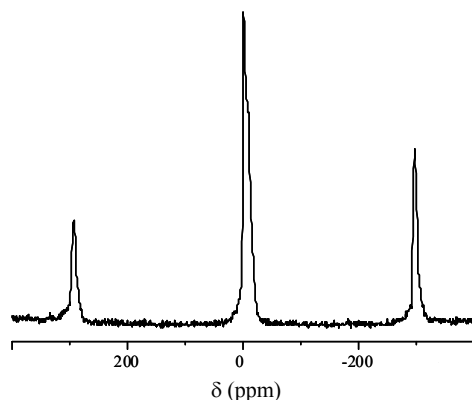


Figura 4.12 – Espectros de RMN de ^{23}Na MAS do material Eu-AV-9.

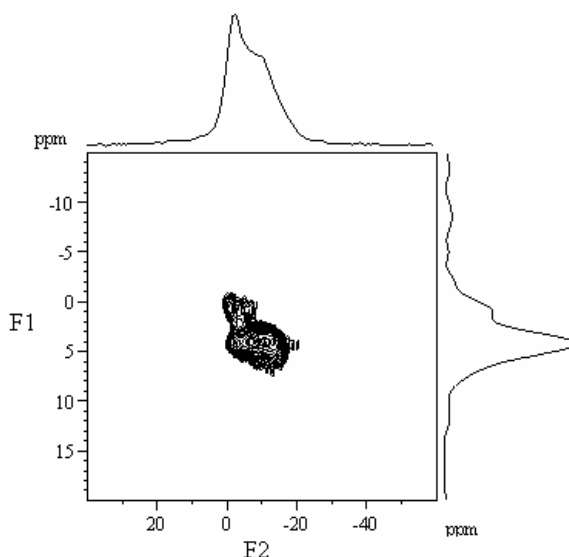


Figura 4.13 – Espectro de RMN de ^{23}Na 3Q MAS de Eu-AV-9. A projecção horizontal F2 é similar ao espectro RMN MAS convencional enquanto que a projecção isotrópica F1 revela a presença das duas ressonâncias dos iões Na^+ .

O espectro de Raman do material Eu-AV-9 (figura 4.14) mostra diversas bandas finas entre 100 e 1200 cm^{-1} . As bandas intensas localizadas a 1027, 1112 e 1180 cm^{-1} podem ser atribuídas a modos de vibração de elongação linear Si–O. Estas bandas de Raman foram associadas a unidades SiO_4 ligadas a TiO_6 , formando unidades $\text{O}_3\text{Si–O–Ti}$ com uma ligação Si–O curta, e onde a ligação O–M pode ser comparada a uma ligação não ligante [17]. Comparando com os desvios de Raman observados em silicatos vítreos, as bandas entre 400 e 500 cm^{-1} poderão ser atribuídas a vibrações de elongação simétrica Si–O–Si e a vibrações de deformação angular das ligações Si–O–Si ou Si–O–Eu [17,18]. A banda a 618 cm^{-1} pode ser atribuída a vibrações de elongação Eu–O dos octaedros EuO_6 por analogia aos titanossilicatos [17]. A banda a 312 cm^{-1} é atribuída a modos de vibração Eu–O [19,20].

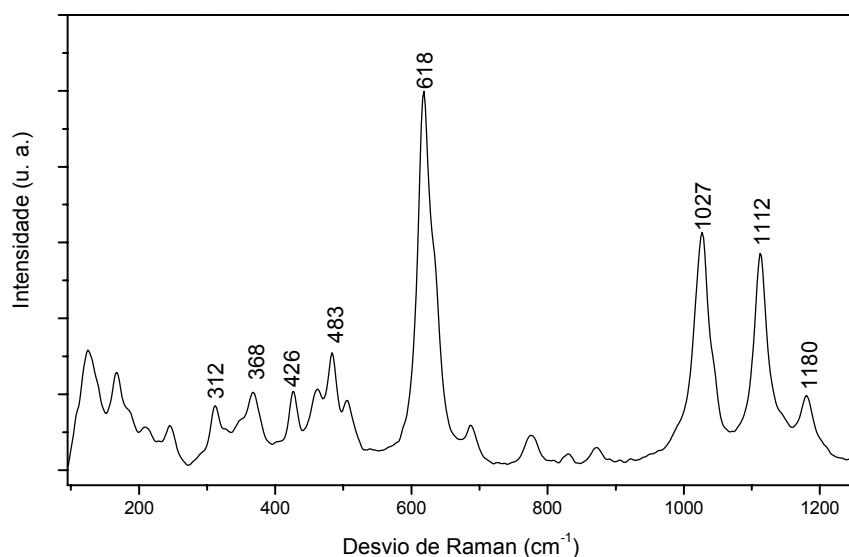


Figura 4.14 – Espectro de Raman do Eu-AV-9.

O espectro de absorção no infravermelho (FTIR) do Eu-AV-9 (figura 4.15) é semelhante aos espectros da montregianite [3] e dos materiais AV-1 [5-7] e AV-5 [7]. De acordo com Chau [3] as bandas intensas entre 350 e 550 cm^{-1} são atribuíveis a vibrações de deformação angular Si–O–Si. As bandas de média e fraca intensidade entre 550 e 800 cm^{-1} correspondem a vibrações de elongação Si–Si e as bandas mais intensas entre 800 e 1400 cm^{-1} a elongações Si–O. A banda a 1639 cm^{-1} é devida a vibrações de deformação angular H–O–H, confirmando a presença de moléculas de água na estrutura do Eu-AV-9. As bandas resolvidas entre 3400 e 3700 cm^{-1} também sugerem a existência de água estrutural no Eu-AV-9.

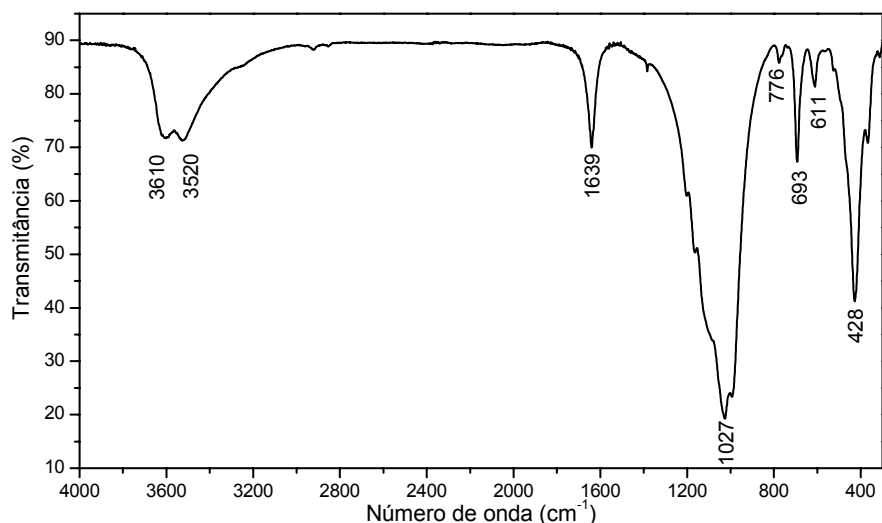


Figura 4.15 – Espectro de absorção no infravermelho do Eu-AV-9.

4.4 – Luminescência

4.4.1 – Emissão do Eu^{3+} e do Tb^{3+} no visível

O espectro de excitação do Eu-AV-9, à temperatura ambiente (figura 4.16) apresenta uma série de linhas finas entre 290 e 570 nm, atribuídas às transições $^7\text{F}_{0,1} \rightarrow ^5\text{D}_{4-0}$, $^5\text{L}_{6,7}$, $^5\text{G}_{2-5}$, $^5\text{H}_{3-5,7}$, $^5\text{P}_0$, $^5\text{I}_4$ e $^5\text{F}_{1-5}$ do Eu^{3+} [21].

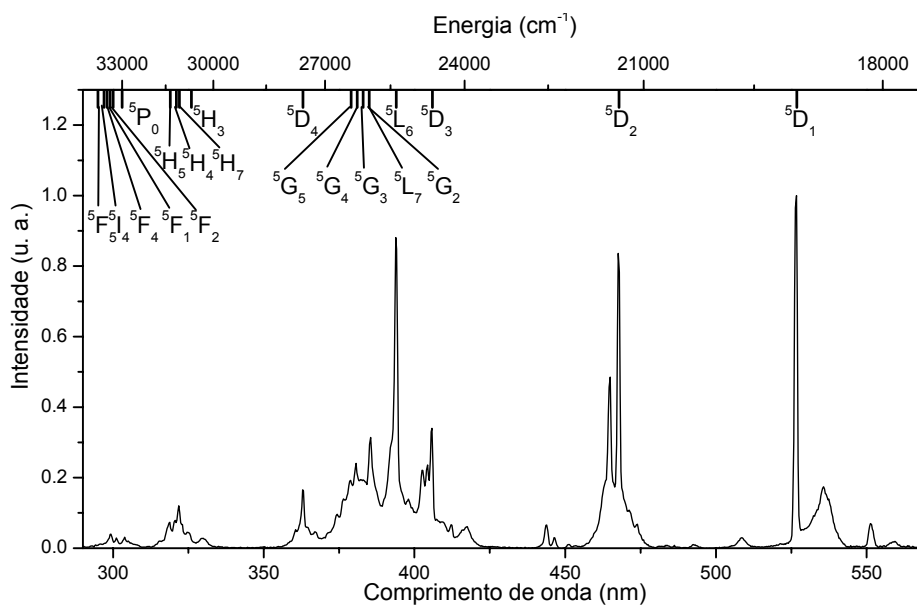


Figura 4.16 – Espectro de excitação do Eu-AV-9 à temperatura ambiente, com detecção na transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ (591.5 nm) do Eu^{3+} . Atribuição de acordo com Dejneka e colaboradores [21].

A figura 4.17 apresenta o espectro de emissão à temperatura ambiente do Eu-AV-9. As linhas de emissão são atribuídas a transições entre o primeiro estado excitado não-degenerado 5D_0 e os primeiros cinco níveis do septeto fundamental $^7F_{0-4}$ do Eu^{3+} . Não se observa emissão de estados excitados de maior energia, tais como 5D_1 , indiciando uma eficiente relaxação não radiativa entre esses estados e o estado 5D_0 . Exceptuando a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$, que tem um carácter predominante de dipolo magnético, as transições observadas são essencialmente de natureza dipolar eléctrica.

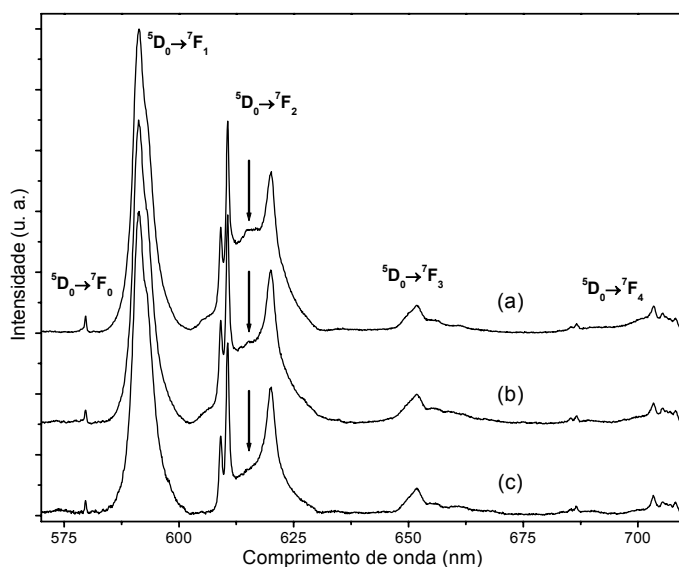


Figura 4.17 – Espectro de emissão à temperatura ambiente do material Eu-AV-9 com excitação a três comprimentos de onda diferentes: (a) 394, (b) 466 e (c) 527 nm. Note-se as diferenças significativas na transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$.

As diferenças detectáveis nas transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_{0,2}$ com a variação no comprimento de onda de excitação de 394 (5L_6) para 527 nm (5D_1), na largura a meia altura da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ e na intensidade relativa dos níveis de Stark da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ (mais óbvia a baixa temperatura, figura 4.18), sugerem a presença de dois sítios de Eu^{3+} distintos na estrutura do Eu-AV-9. Este facto é indubitavelmente confirmado pela análise das curvas de decaimento do nível 5D_0 ilustradas na figura 4.19a. Para uma excitação de 527 nm a curva de decaimento, à temperatura ambiente, com detecção no nível mais intenso 7F_1 (591.5 nm) é bem ajustada por uma função mono-exponencial, indicando um tempo de vida de *ca.* 3.50 ± 0.01 ms. No entanto, para uma excitação a 394 nm e uma detecção na região do nível 7F_2 , para a qual são detectáveis maiores alterações com a temperatura (marcado com

setas na figura 4.17) o decaimento é nitidamente bi-exponencial sendo detectável, adicionalmente, um tempo de vida mais curto de *ca.* 0.83 ± 0.01 ms (figura 4.19a). A baixa temperatura (14 K) observa-se um aumento nos tempos de vida rápido e longo para *ca.* 1.10 ± 0.01 e 4.37 ± 0.01 ms, respectivamente, devido à diminuição da relaxação não radiativa.

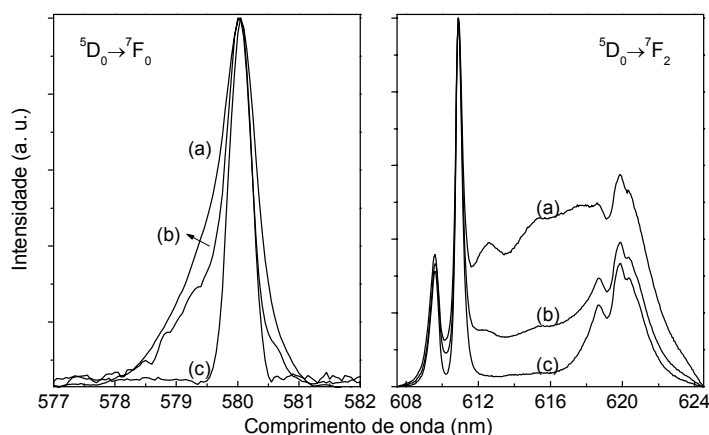


Figura 4.18 – Emissão das transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ e $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ do Eu-AV-9 a baixa temperatura (45 K) com excitação a (a) 394, (b) 466 e (c) 527 nm.

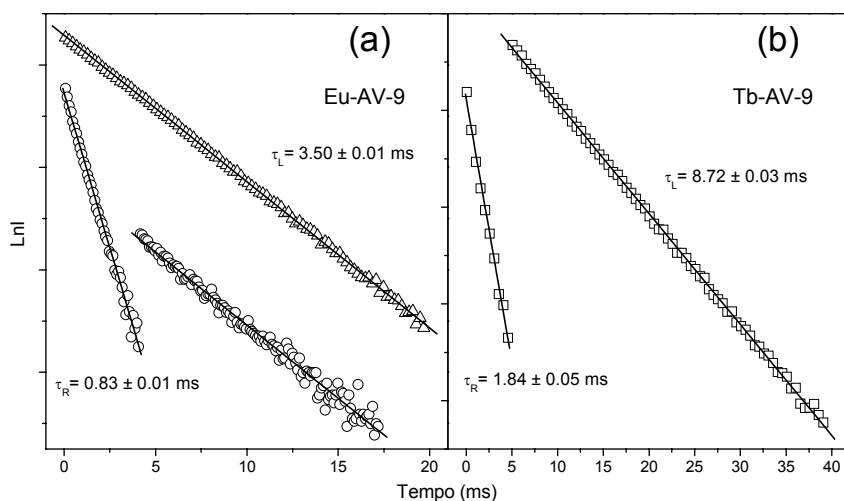


Figura 4.19 – (a) Logaritmo da intensidade das curvas de decaimento do estado 5D_0 (Eu^{3+}), para Eu-AV-9, registadas à temperatura ambiente com excitação a 394 nm e detecção a 616 nm (círculos) e com excitação a 527 nm e detecção a 591.5 nm (triângulos). (b) Logaritmo da intensidade da curva de decaimento do estado 5D_4 (Tb^{3+}), para Tb-AV-9, registada à temperatura ambiente com excitação a 486 nm e detecção a 541 nm (quadrados). As linhas sólidas representam o melhor ajuste linear aos dados experimentais considerando um decaimento bi-exponencial ou mono-exponencial ($r^2 > 0.99$).

Enquanto que um tempo de vida de 3.50 ms é típico de Eu^{3+} num ambiente inorgânico anídrico, o tempo de vida de 0.83 ms pode indicar uma coordenação a moléculas de água ou grupos hidroxilo [22]. O sítio de Eu2 (rodeado por 6 tetraedros SiO_4 e 6 octaedros $[\text{NaO}_4(\text{H}_2\text{O})_2]$, com os quais partilha os átomos de oxigénio ligantes) encontra-se completamente protegido do efeito das moléculas de água e aparenta estar num ambiente substancialmente mais rígido do que o de Eu1 (rodeado por 6 tetraedros SiO_4 e 2 octaedros $[\text{NaO}_4(\text{H}_2\text{O})_2]$). O ambiente mais flexível (Eu1) tem maior probabilidade de sofrer uma relaxação não-radiativa por intermédio das vibrações dos seus ligandos. Por outro lado, os átomos de oxigénio partilhados por Eu1 encontram-se a *ca.* de 3.0 Å da molécula de água zeolítica Ow3, localizada nos anéis formados pela camada octaédrica. Desta forma, podem ser formadas pontes de hidrogénio com os oxigénios do octaedro Eu1O_6 , provocando eficientes processos não radiativos para este ambiente e reduzindo o tempo de vida da sua emissão. Assim atribui-se o tempo de vida rápido ao ambiente Eu1 e o longo a Eu2. Mais uma vez, os resultados experimentais corroboram a estrutura proposta para Eu-AV-9.

Para ambos os ambientes locais de Eu^{3+} a transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ é mais intensa do que a transição dipolar eléctrica forçada $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$. Isto indica que a simetria local dos correspondentes sítios de Eu^{3+} possui um centro de inversão [22,23]. Além disso, o desdobramento de Stark dos níveis $^7\text{F}_{1,2}$ e a existência do centro de inversão sugerem que o grupo de simetria pontual dos iões Eu^{3+} no AV-9 é $C2h$ [11], consistente com o grupo $C2/m$ do AV-9 mencionado anteriormente.

A figura 4.20 apresenta as transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_{0-2}$ a baixa temperatura (14 K) para uma amostra de Eu-AV-9 desidratada a 400 °C sob vácuo. Este espectro não pode ser directamente comparado com o espectro de Eu-AV-9 tal como preparado, uma vez que existem diferenças estruturais entre as duas amostras, nomeadamente devido à perda das moléculas de água coordenadas aos iões Na^+ da camada octaédrica. No entanto, uma vez que a transformação é reversível, tal como mostram os resultados de raios-X de pó, as diferenças estruturais entre as duas amostras deverão ser mínimas. Como acontece para o Eu-AV-9 tal como preparado, a emissão do Eu-AV-9 desidratado também é sensível ao comprimento de onda de excitação (figura 4.19). Sobrepondo os espectros colectados com excitação a 394 e a 527 nm observam-se claramente seis linhas de emissão para a transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$, que não eram visíveis para a amostra original. Por outro lado, para a excitação a

394 nm é possível resolver as duas transições 5D_0 , apesar da diminuta intensidade de uma delas (inserção da figura 4.20).

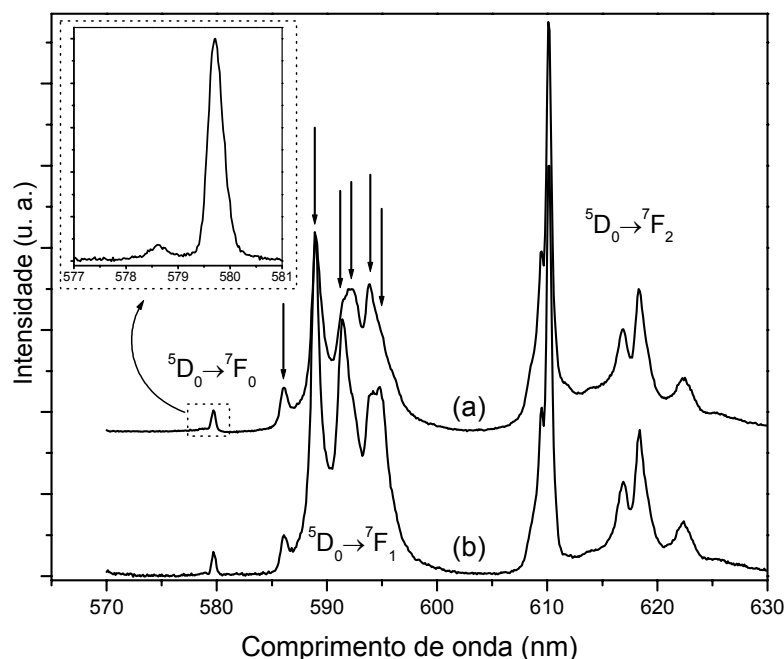


Figura 4.20 – Emissão a baixa temperatura (14 K) das transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_{0-2}$ para uma amostra de Eu-AV-9 desidratada com excitação a (a) 394 e (b) 527 nm. Na inserção apresenta-se uma expansão da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ com excitação a 394 nm.

A figura 4.21 compara o espectro de emissão, excitado por radiação de raios-X ($\text{CuK}\alpha$, $\lambda=1.54180 \text{ \AA}$), à temperatura ambiente, do Tb-AV-9 (linha a preto) com o luminóforo de raios-X comercial $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S:Tb}$ (linha a azul). O gráfico inserido apresenta o espectro de excitação UV/Vis à temperatura ambiente monitorando a transição $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ do Tb-AV-9 a 541 nm.

As linhas de emissão na região do verde são atribuídas às transições $^5D_4 \rightarrow ^7F_{6-3}$ ($J=6-3$) do Tb^{3+} . Ao contrário do que acontece com $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S:Tb}$, o qual apresenta adicionalmente as transições $^5D_3 \rightarrow ^7F_J$ ($J=5-3$), não é detectada luminescência de estados excitados de maior energia, tais como 5D_3 para Tb-AV-9, indicando uma eficiente relaxação para o primeiro nível excitado 5D_4 . Espectros de emissão semelhantes foram obtidos por fotoluminescência de UV/Vis. Neste caso, ao contrário do que acontece para Eu-AV-9, não se observam variações no espectro de emissão com o comprimento de onda de excitação seleccionado. De forma a poder fazer-se uma quantificação os espectros dos dois materiais foram obtidos mantendo-se constantes as condições experimentais. A área

irradiada, a posição da amostra e orientação da fibra óptica mantiveram-se fixas. A intensidade integrada da emissão verde da amostra Tb-AV-9 é *ca.* 60% da do padrão comercial $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S:Tb}$. As fotografias inseridas na figura 4.21 mostram que as emissões das duas amostras são comparáveis.

As linhas finas do espectro de excitação entre 320 e 500 nm são atribuídas às transições $^7\text{F}_6 \rightarrow ^5\text{D}_{4-2}$ e $^5\text{G}_{6-3}$, transições intra-configuracionais proibidas $4f^8 \rightarrow 4f^8$ do Tb^{3+} .

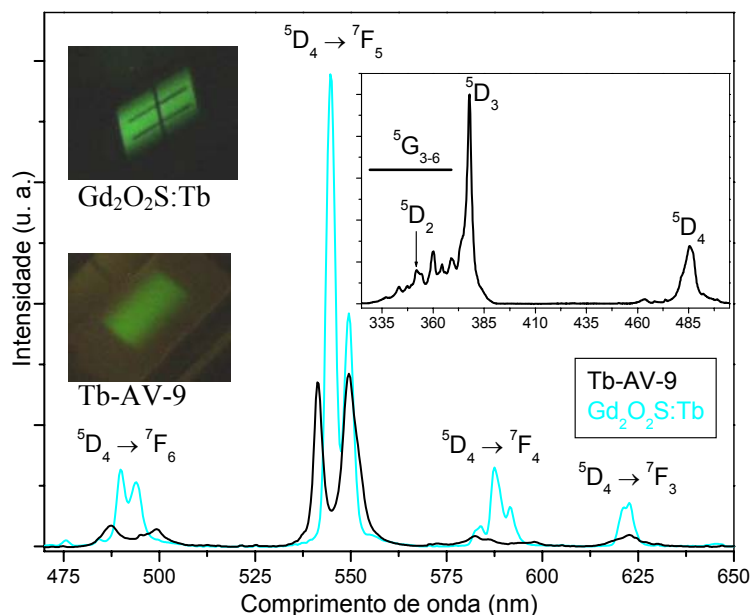


Figura 4.21 – Espectro de emissão (e fotografias, área irradiada de *ca.* 1 cm²) de Tb-AV-9 e do luminóforo padrão $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S:Tb}$ com as respectivas imagens, usando como fonte de excitação radiação raios-X ($\text{CuK}\alpha$). O gráfico inserido mostra o espectro de excitação UV/Vis à temperatura ambiente para Tb-AV-9 monitorando a transição $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ do Tb^{3+} a 541 nm.

Os resultados da fotoluminescência do Tb-AV-9 não permitem identificar a presença dos dois sítios de Tb^{3+} presentes na estrutura dos materiais AV-9. No entanto, esta presença é claramente demonstrada pela análise das correspondentes curvas de decaimento do nível $^5\text{D}_4$ do Tb^{3+} , à temperatura ambiente, com excitação a 486 nm e detecção a 541 nm (figura 4.19b). As curvas são bem ajustadas por funções bi-exponenciais, resultando em tempos de vida experimentais de *ca.* 1.84 ± 0.05 e 8.72 ± 0.03 ms à temperatura ambiente e de 2.19 ± 0.06 e 9.47 ± 0.04 ms a 14 K.

O espectro de emissão, à temperatura ambiente, da amostra Eu/Tb-AV-9 com excitação a 394 e 527 nm (níveis $^5\text{L}_6$ e $^5\text{D}_1$ do Eu^{3+} , respectivamente) é apresentado na

figura 4.22. O comportamento da emissão desta amostra mista, quando se varia o comprimento de onda de excitação (usando excitações exclusivas de Eu^{3+}), é em tudo semelhante ao da amostra Eu-AV-9. Neste caso, para uma excitação a 394 nm, é possível resolver facilmente, mesmo à temperatura ambiente, duas linhas da transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$, correspondentes aos dois sítios de Ln^{3+} presentes na estrutura dos materiais AV-9 (inserção na figura 4.22).

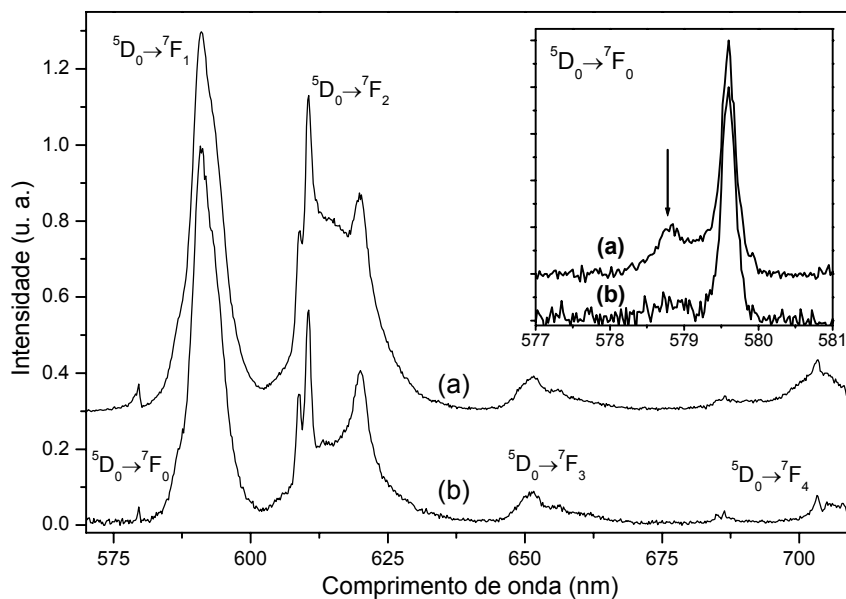


Figura 4.22 – Espectro de emissão à temperatura ambiente do material Eu/Tb-AV-9 com excitação a (a) 394 e (b) 527 nm. A figura inserida mostra uma expansão da transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$.

A figura 4.23 apresenta os espectros de excitação do material Eu/Tb-AV-9, monitorando a transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ do Eu^{3+} a 591.5 nm, à temperatura ambiente e a 14 K (linhas a preto). Os espectros de emissão correspondentes, com excitação no nível $^5\text{D}_3$ do Tb^{3+} (378 nm), são também apresentados na mesma figura (linhas a azul). A presença dos níveis do Tb^{3+} no espectro de excitação do Eu^{3+} e das transições do Eu^{3+} no espectro de emissão com excitação no nível do Tb^{3+} , em particular à temperatura ambiente, evidenciam a ocorrência de transferência de energia dos íons Tb^{3+} para Eu^{3+} na amostra mista Eu/Tb-AV-9. A existência desta transferência de energia é justificada pela sobreposição do espectro de emissão do Tb^{3+} (transição $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$) com o espectro de excitação do Eu^{3+} (nível $^5\text{D}_1$) à temperatura ambiente (destacada na figura 4.23). Relembre-se que a sobreposição da emissão do ião dador com a absorção do ião aceitador é uma condição

necessária para ocorrência de transferência de energia entre dois íons lantanídeos presentes num dado cristal. O facto de as transições $^5D_4 \rightarrow ^7F_4$ do Tb^{3+} e $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ do Eu^{3+} se sobreporem nos espectros de emissão, e dos níveis 5D_3 do Tb^{3+} e 5G_J do Eu^{3+} se sobreporem nos espectros de excitação, explica o a observação do nível 5D_4 do Tb^{3+} no espectro de excitação e das transições do Eu^{3+} no espectro de emissão realizados a 14 K. A diferença de energia entre o nível 5D_1 do Eu^{3+} e a transição $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ do Tb^{3+} a 14 K (ca. 450 cm^{-1}) não deve permitir a ocorrência da transferencia de energia a baixa temperatura.

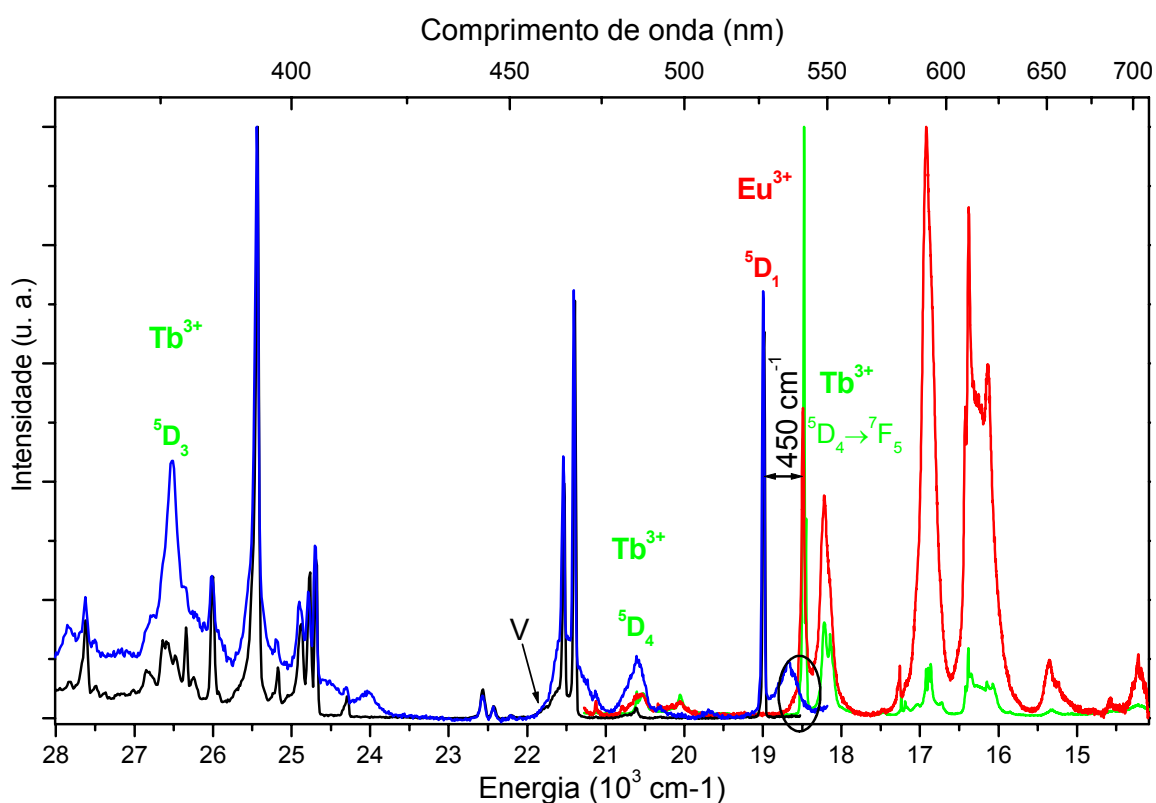


Figura 4.23 – Espectros de excitação de Eu/Tb-AV-9, à temperatura ambiente (linha a azul) e a 14 K (linha a preto), com detecção na transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ (591.5 nm) do Eu^{3+} , e correspondentes espectros de emissão, à temperatura ambiente (linha a vermelho) e a 14 K (linha a verde), com excitação no nível 5D_3 (378 nm) do Tb^{3+} . O (V) indica uma banda lateral vibrónica.

A variação, com a temperatura, da emissão no vermelho dos íons Eu^{3+} e verde dos íons Tb^{3+} na amostra de Eu/Tb-AV-9, com excitação a 378 nm, pode ser ilustrada pela variação das coordenadas de cor (x , y) da emissão da amostra entre 14 e 300 K (diagrama CIE, *Commission Internationale de L'Eclairage*, da figura 4.24). As coordenadas da emissão isolada de Eu^{3+} da mesma amostra (excitação a 394) e da emissão do Tb^{3+} na

amostra Tb-AV-9, à temperatura ambiente, são também apresentadas para comparação. As coordenadas de cor foram determinadas de acordo com o apêndice II desta tese. O diagrama CIE mostra que as coordenadas de cor apenas variam significativamente entre 100 e 300 K. Esta variação nas coordenadas de cor, do verde para o vermelho, com o aumento da temperatura, devido ao aumento da transferência não-radiativa, indicia uma activação térmica dessa transferência de energia entre 75 e 100 K (figura 4.24).

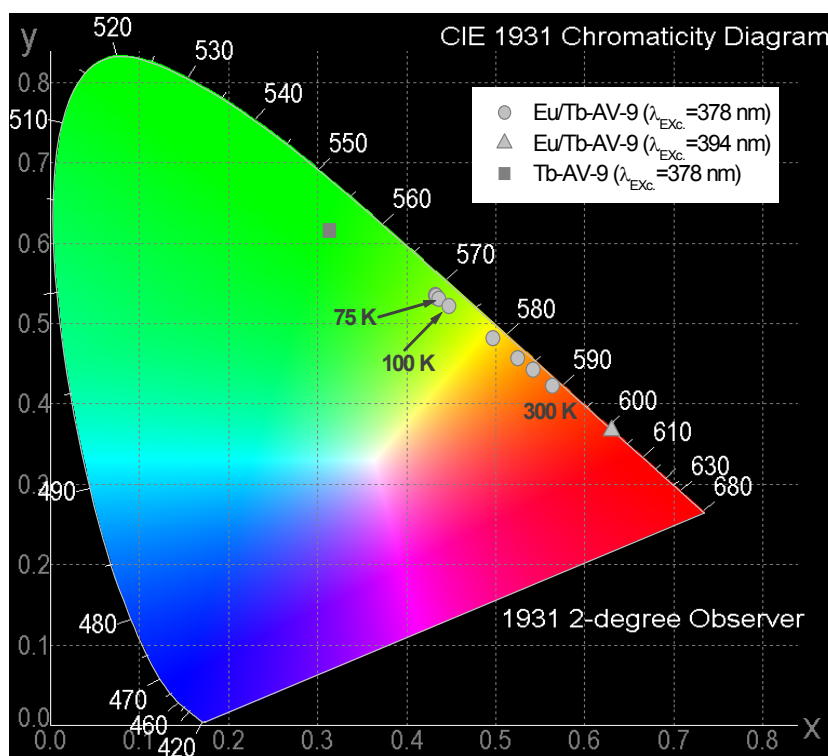


Figura 4.24 – Diagrama CIE mostrando a dependência com a temperatura (14-300 K) das coordenadas de cor (x, y) para Eu/Tb-AV-9 com excitação a 378 nm.

Para compreender melhor os processo não radiativos envolvidos na transferência de energia do Tb^{3+} para o Eu^{3+} , vamos recorrer a um modelo simples, denominado Modelo da Coordenada Configuracional. Este modelo foi introduzido por Von Hippel, Steitz e Mott e ilustra, de uma forma aproximada, a interacção entre os estados electrónicos de um dado ião lantanídeo e os modos de vibração da rede cristalina [24]. Neste modelo (figura 4.25) considera-se apenas um único modo de vibração simétrico onde os átomos da rede vibram longitudinalmente em relação à posição do ião lantanídeo. Este modo de vibração é descrito por parábolas do tipo $\frac{k_j}{2}Q^2$, onde k_j é a constante de força de cada estado e Q

define a coordenada configuracional que é proporcional à distância entre o ião e os seus ligandos. Uma outra aproximação neste modelo considera que as frequências de vibração harmónicas são as mesmas para todos os estados excitados do ião lantanídeo. Na figura 4.25 representa-se a energia $E(Q)$ de dois estados electrónicos do ião Tb^{3+} , $^7\text{F}_5$ e $^5\text{D}_4$ (transição $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$) e do estado $^5\text{D}_1$ do Eu^{3+} (estado aceitador) para uma dada posição dos núcleos Q , assim como os níveis de energia vibracionais da rede. A transição radiativa $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$, entre os mínimos de energia de Franck-Condon dos estados $^5\text{D}_4$ e $^7\text{F}_5$ do Tb^{3+} , pode ser suprimida por activação térmica de uma transferência (não-radiativa) de energia para o estado $^5\text{D}_1$ do Eu^{3+} . Uma expressão clássica simples que descreve a probabilidade de ocorrência da transferência não-radiativa foi derivada por Seitz e Mott [24]:

$$\frac{1}{\tau_{\text{exp}}} = \frac{1}{\tau(T)} = \frac{1}{\tau_0} + k e^{-\Delta E/K_B T} \quad (4.1)$$

onde τ_{exp} representa o tempo de vida da transição $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ para uma dada temperatura T , τ_0 é o mesmo tempo de vida para $T=0$, k representa a taxa de transferência de energia entre o estado $^5\text{D}_4$ do Tb^{3+} e o estado $^5\text{D}_1$ do Eu^{3+} , K_B é a constante de Boltzmann e ΔE representa a diferença de energia entre os valores mínimos da energia de Franck-Condon entre o estado $^5\text{D}_4$ do Tb^{3+} e o estado $^5\text{D}_1$ do Eu^{3+} . Apesar das aproximações introduzidas espera-se que a expressão 4.1 descreva, grosso modo, a evolução do tempo de vida do estado $^5\text{D}_4$ do Tb^{3+} com a temperatura.

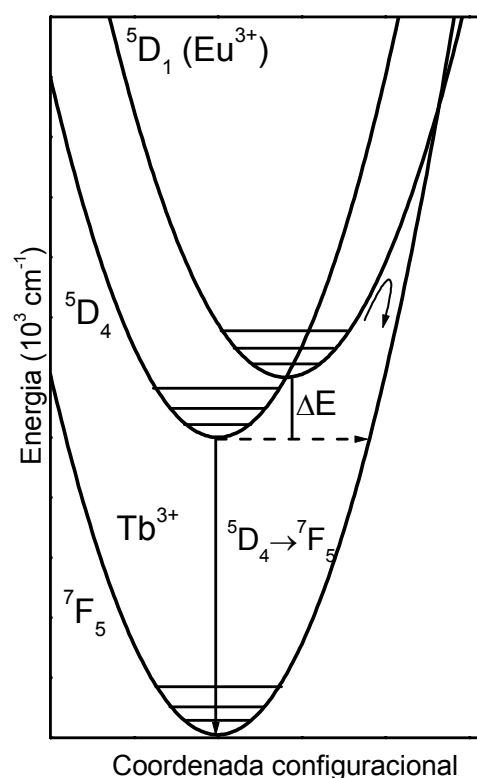


Figura 4.25 – Modelo esquemático da coordenada configuracional para os estados $^7\text{F}_5$ e $^5\text{D}_4$ do Tb^{3+} e $^5\text{D}_1$ do Eu^{3+} (adaptado de [24]).

A figura 4.26 mostra a variação com a temperatura dos dois tempos de vida correspondentes ao decaimento do nível 5D_4 dos dois sítios de Tb^{3+} da amostra Eu/Tb-AV-9 (excitação a 378 nm), assim como as curvas correspondentes aos melhores ajustes desses valores usando a expressão 4.1. No ajuste efectuado obteve-se uma diferença de energia, ΔE , de 138 ± 7.5 e $134 \pm 15 \text{ cm}^{-1}$, e uma taxa de transferência de energia, k , de 0.36 ± 0.02 e 1.06 ± 0.18 para o tempo de vida lento e rápido, respectivamente.

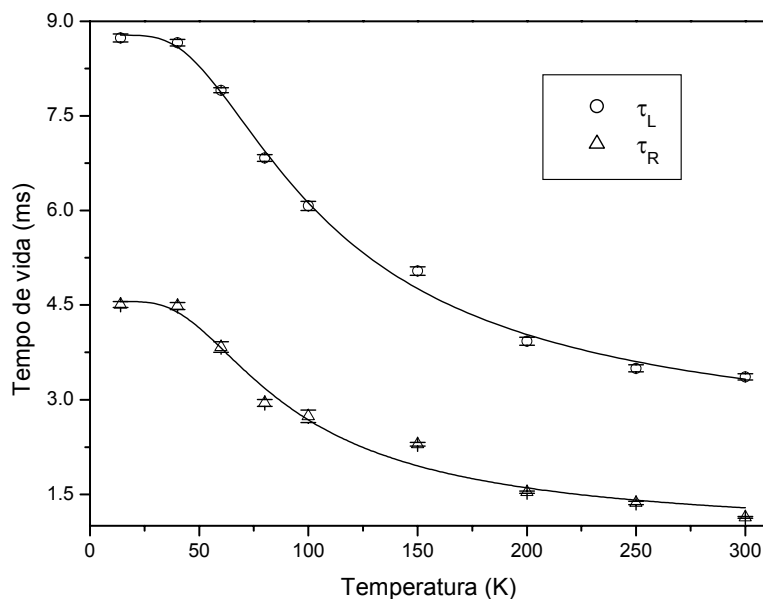


Figura 4.26 – Dependência com a temperatura dos decaimentos 5D_4 do Tb^{3+} para Eu/Tb-AV-9 (excitação a 378 nm) e correspondente curva de ajuste usando a expressão (4.1).

O valor obtido para ΔE é substancialmente inferior à diferença de energia entre o estado 5D_4 do Tb^{3+} e o estado 5D_1 do Eu^{3+} , obtida directamente dos espectros de emissão e excitação realizados a 14 K (*ca.* 450 cm^{-1}). No entanto esta diferença de energia é compatível com uma activação da transferência de energia a *ca.* 100 K documentada pelo diagrama CIE da figura 4.24. A probabilidade P de ocorrer transferência de energia entre dois estados, com uma diferença de energia ΔE , a uma dada temperatura T , pode ser determinada pela distribuição de Boltzmann ($P \propto e^{-\Delta E/K_B T}$, onde K_B é a constante de Boltzmann). Considerando $\Delta E = 140 \text{ cm}^{-1}$ e $T = 100 \text{ K}$ obtemos uma probabilidade de *ca.* 13% que pode justificar a activação da transferência de energia à temperatura considerada. A discrepância entre o valor determinado para o valor de ΔE e a diferença de energia entre os dois estados envolvidos no processo de transferência indica a existência de um estado intermédio, com uma diferença de energia de *ca.* 310 cm^{-1} , que ajuda a vencer a barreira

energética que separa os dois estados. A possibilidade mais provável é a transferência de energia ser mediada por um estado de uma vibração anti-Stokes (de maior energia) assistido por fonões. As bandas de absorção laterais associadas a estas vibrações são identificáveis nos espectros de excitação do Eu^{3+} da figura 4.23, mas de forma não conclusiva em termos da sua energia. Bandas laterais similares, com energias em torno de 300 cm^{-1} , foram anteriormente relatadas [21]. Estes estados podem ser, no entanto, associados aos modos de vibração local das ligações Ln—O responsáveis pela banda a 312 cm^{-1} do espectro de Raman (figura 4.13). Este valor valida a hipótese da mediação da transferência de energia, via fonão, e é concordante com a diferença de energia ΔE , obtida com o modelo de Seitz-Mott. A semelhança de ΔE para os dois tempos de vida deve-se ao facto das energias das vibrações Ln—O não serem muito diferentes para os dois ambientes locais de Ln^{3+} .

A diferença nas taxas de transferência de energia determinadas pelo ajuste indica que o ambiente identificado com o tempo de vida rápido do Tb^{3+} é mais susceptível aos processos não-radiativos, o que está em concordância com a maior flexibilidade atribuída a este ambiente (Ln1). Ao contrário do tempo de vida lento, o tempo de vida rápido do Tb^{3+} obtido a 14 K, $4.50 \pm 0.05\text{ ms}$, é significativamente superior ao correspondente para a amostra pura de Tb-AV-9 ($2.19 \pm 0.06\text{ ms}$). Este facto demonstra que o ambiente correspondente (Tb1) é sensível a transferências de energia interatómicas devidas ao efeito da concentração.

Para o Eu^{3+} com excitação a 394 e detecção a 591.5 nm são detectados dois tempos de vida a 14 K (*ca.* 2.49 ± 0.03 e $5.43 \pm 0.04\text{ ms}$); no entanto nas mesmas condições apenas é detectado o tempo de vida longo à temperatura ambiente (*ca.* $4.01 \pm 0.02\text{ ms}$). O incremento dos tempos de vida relativamente aos correspondentes para Eu-AV-9 é devido à diminuição da concentração de Eu^{3+} na amostra. Assim, o tempo de vida curto (a 14 K) tem uma maior sensibilidade à concentração de lantanídeo na amostra.

A transferência de energia de um sensibilizador para um activador pode ocorrer via interacção de troca directa, para a qual é necessária uma sobreposição orbital significativa, ou por interacção multipolar. Uma vez que a transferência de energia depende fortemente da temperatura, e que a distância mínima entre dois lantanídeos na estrutura do AV-9 é de 6.565 Å , a ocorrência de interacções de troca directa não é provável [25,26]. Os resultados

apresentados anteriormente demonstram que o mecanismo responsável pela transferência de energia é de natureza multipolar.

4.4.2 – Emissão do Nd^{3+} e do Er^{3+} no infravermelho

A figura 4.27 apresenta o espectro de absorção na região do visível de Er-AV-9 tal como preparado e após calcinação a 850 °C (material vítreo amorfo), à temperatura ambiente. As linhas finas observáveis são atribuídas a transições intra- $4f^{11}$ entre os níveis $^4\text{I}_{15/2}$ e $^4\text{I}_{9/2}$, $^4\text{F}_{9/2,7/2,5/2,3/2}$, $^4\text{S}_{3/2}$, $^2\text{H}_{11/2,9/2}$, $^4\text{G}_{11/2}$ e $^2\text{K}_{15/2}$ do Er^{3+} . As diferenças nas intensidades relativas dos diversos níveis e o aumento da largura a meia altura das bandas indicam uma modificação estrutural do material, que perde a sua cristalinidade por calcinação a 850 °C.

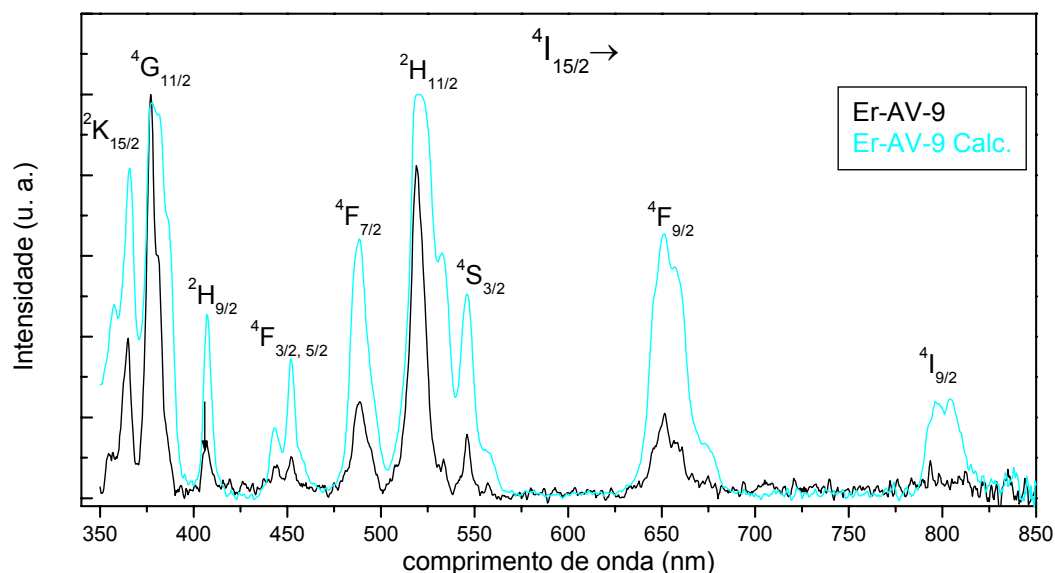


Figura 4.27 – Espectro de absorção à temperatura ambiente do material Er-AV-9 tal como preparado e após calcinação a 850 °C.

O material Er-AV-9, tal como preparado, não exhibe emissão no infravermelho à temperatura ambiente e esta é insignificante mesmo a 4.2 K (figura 4.28). No entanto a desidratação do material (a 300 °C) aumenta fortemente a emissão no infravermelho, mesmo à temperatura ambiente (figura 4.28), devido à remoção das moléculas de água (*ca.* 5 moléculas de água por fórmula unitária) presentes na estrutura do AV-9. Em redor dos iões lantanídeo (na sua segunda esfera de coordenação) estão dois tipos de moléculas de água (figura 4.5d): (i) coordenadas aos iões Na^+ [$\text{NaO}_4(\text{H}_2\text{O})_2$] da camada octaédrica, a

uma distância de *ca.* 3.9 Å (Ow3 na figura 4.5d); (ii) residentes no interior dos anéis da mesma camada, a *ca.* 4.1 Å (Ow1 na figura 4.5d). Estes resultados demonstram a enorme sensibilidade da emissão no infravermelho dos íons Er^{3+} à presença de moléculas de água, mesmo quando estas não se encontram na primeira esfera de coordenação.

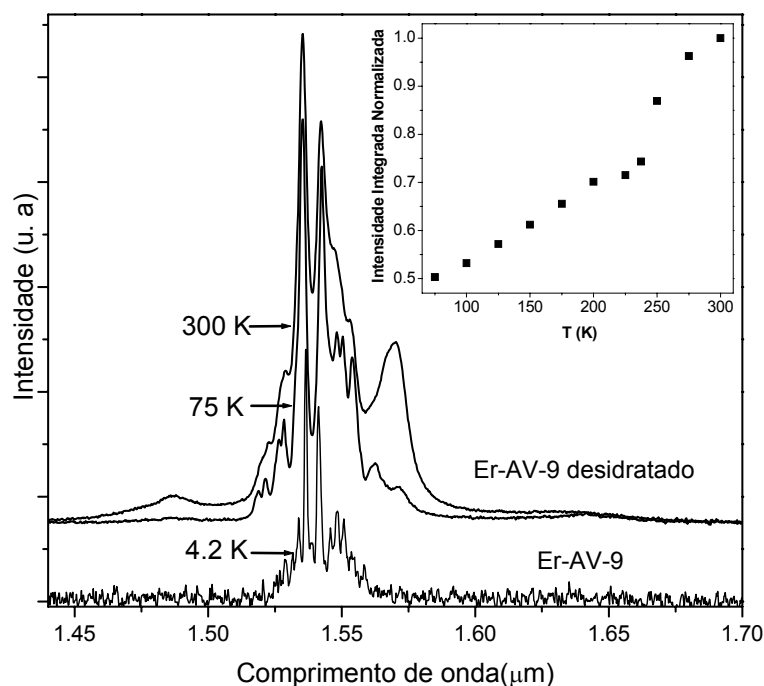


Figura 4.28 – Espectro de emissão no infravermelho para Er-AV-9 tal como preparado (hidratado) a 4.2 K e após desidratação a 75 e 300 K com excitação a 514.5 nm. O gráfico inserido mostra a intensidade integrada da emissão a 1.54 μm em função da temperatura (potência de excitação de 200 mW).

Os espectros de emissão no infravermelho de um vidro obtido por calcinação do Er-AV-9 a 850 °C, registados a 75 e 300 K e com uma excitação de 514.5 nm, são apresentados na figura 4.29. As linhas de emissão observadas são atribuídas a transições intra- $4f^{11}$ entre o nível $^4\text{I}_{13/2}$ do primeiro estado excitado e o nível $^4\text{I}_{15/2}$ do estado fundamental do Er^{3+} . Espectros de emissão semelhantes foram obtidos usando outros comprimentos de onda de excitação, como por exemplo 488 nm.

A intensidade integrada da transição $^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ (excitação a 514.5 nm) para Er-AV-9 desidratado e para a amostra de vidro obtida a partir deste aumenta *ca.* 2.0 e 2.2 vezes, respectivamente, quando a temperatura aumenta de 75 para 300 K (gráficos inseridos nas figuras 4.28 e 4.29, respectivamente). Os dois materiais apresentam uma

variação com a temperatura similar para a emissão no infravermelho, cuja intensidade aumenta significativamente entre 225 e 250 K.

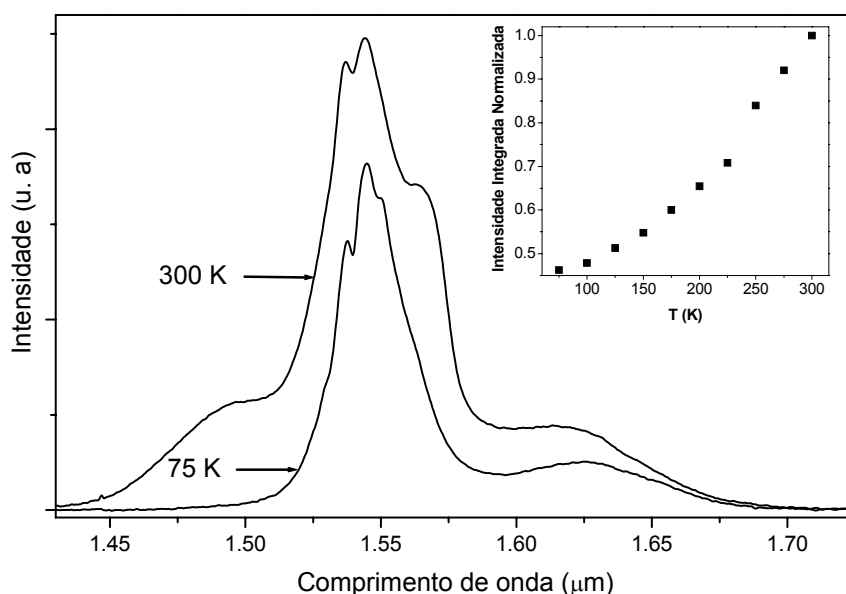


Figura 4.29 – Espectro de emissão no infravermelho de Er-AV-9 após calcinação a 850 °C com excitação a 514.5 nm registrado a 75 e 300 K. O gráfico inserido mostra a intensidade integrada da emissão a 1.54 μm em função da temperatura (potência de excitação de 200 mW).

A dependência com a temperatura observada para os materiais obtidos a partir do Er-AV-9 é oposta à que se observa para outros materiais siliciosos, tais como a sílica cristalina dopada com Er^{3+} [27,28], filmes de SiO_2 dopados com Er^{3+} contendo nanocristais de silício [29] e sílica porosa dopada com Er^{3+} [28,30], e outros materiais como filmes finos de manganite, perovskite $\text{La}_{0.55}\text{Er}_{0.05}\text{Ca}_{0.4}\text{MnO}_3$ [31]. De facto, esta é uma dependência da emissão com a temperatura muito invulgar: que seja do nosso conhecimento, apenas um trabalho recente relata um comportamento similar para a electroluminescência do Er^{3+} a 1.54 μm, explicada em termos de recombinações de Auger [32]. Nas amostras de narsarsukite dopadas com Er^{3+} a intensidade integrada da fotoluminescência também aumenta com a temperatura, mas esse aumento está relacionado com a excitação nas bandas anti-Stokes assistidas por fonão [33,34].

Este comportamento anómalo é abordado, com mais pormenor, no capítulo 7 desta tese para a emissão do material denso $\text{Na}_3\text{ErSi}_3\text{O}_9$ que apresenta uma dependência com a temperatura similar.

A figura 4.30 apresenta o comportamento da intensidade integrada da transição $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ em função da potência de excitação a 300 K para o vidro obtido por calcinação do Er-AV-9. Verifica-se que aquela varia linearmente com esta até potências superiores a 800 mW, correspondente a uma densidade de potência de *ca.* 16 W/cm². Esta linearidade indica que quando a potência de excitação aumenta o número de íons Er³⁺ opticamente activos também aumenta, ou seja, a saturação dos centros de Er³⁺ não é relevante para estes níveis de potência, relativamente elevados. Resultados similares (aproximadamente com o mesmo declive) foram obtidos para diferentes temperaturas, sugerindo que o número de centros de Er³⁺ opticamente activos não depende da temperatura, e por isso o aumento da intensidade integrada da fotoluminescência deste material com a temperatura não é induzida pelo aumento do número de centros de Er³⁺ opticamente activos.

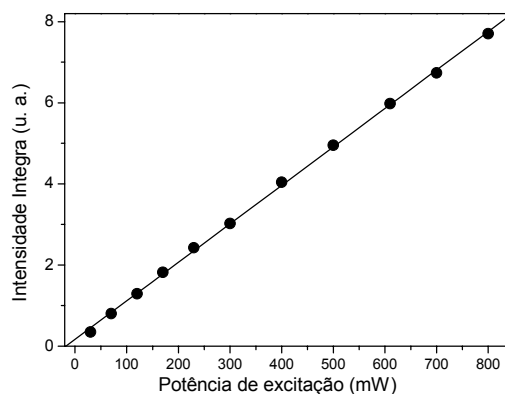


Figura 4.30 – Intensidade integrada da transição $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ em função da potência de excitação a 300 K para o vidro com excitação a 514.5 nm. A recta a cheio representa o melhor ajuste linear da curva ($r^2 = 0.99$).

A estrutura da amostra de Er-AV-9 desidratado colapsa para potências de excitação elevadas e por isso não foi possível estudar satisfatoriamente a emissão em função da potência de excitação. Para potências de excitação reduzidas (menores do que 300 mW) a dependência também é linear.

A figura 4.31 apresenta os espectros de absorção, à temperatura ambiente, do material Nd-AV-9 tal como preparado e após calcinação a 850 °C (material vítreo amorfo). As bandas finas observadas são atribuídas a transições intra- $4f^3$ entre o estado fundamental $^4I_{9/2}$ do Nd³⁺ e os níveis excitados $^4D_{1/2,5/2,3/2}$, $^2P_{1/2}$, $^4G_{11/2,9/2,5/2}$, $^2G_{9/2,7/2}$, $^2K_{13/2}$, $^2H_{11/2,9/2}$, $^4S_{3/2}$, e $^4F_{9/2,5/2}$.

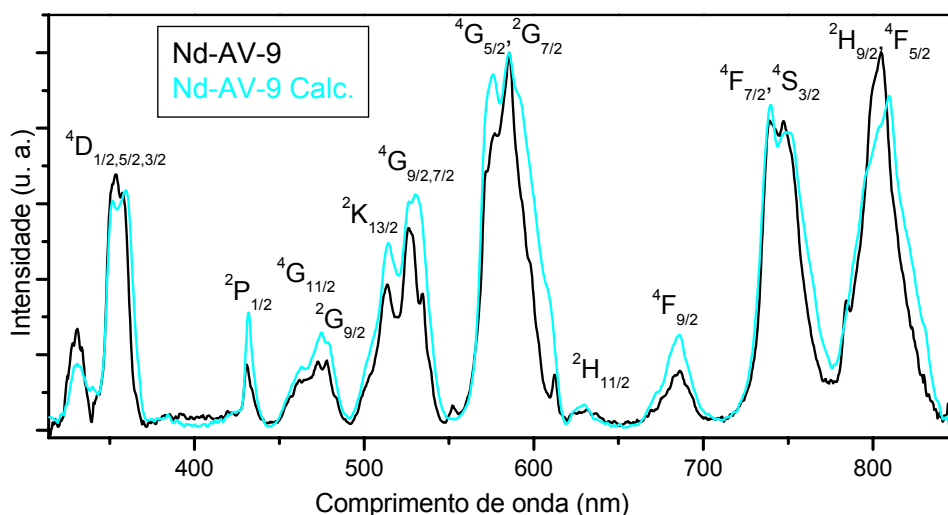


Figura 4.31 – Espectro de absorção à temperatura ambiente do material Nd-AV-9 tal como preparado e após calcinação a 850 °C.

A figura 4.32 mostra o espectro de emissão no infravermelho do material Nd-AV-9 tal como preparado e após tratamento térmico a 850 °C, à temperatura ambiente e a 77 K, com excitação a 514.5 nm. As linhas de emissão observadas são atribuídas às transições intra $4f^3$ entre o nível $^4F_{3/2}$ e os níveis $^4I_{9/2,11/2,13/2}$ do multiplete fundamental do Nd^{3+} . A intensidade integrada das três transições do Nd^{3+} aumenta *ca.* 22% entre 77 e 300 K para Nd-AV-9 e diminui *ca.* 35% para a amostra de Nd-AV-9 calcinada. A variação com a temperatura da emissão do material amorfo é justificável pela diminuição dos processos de relaxação não radiativos para baixas temperaturas; no entanto, o comportamento inverso exibido pelo Nd-AV-9 (similar ao observado para as amostras contendo Er^{3+}) é inesperado.

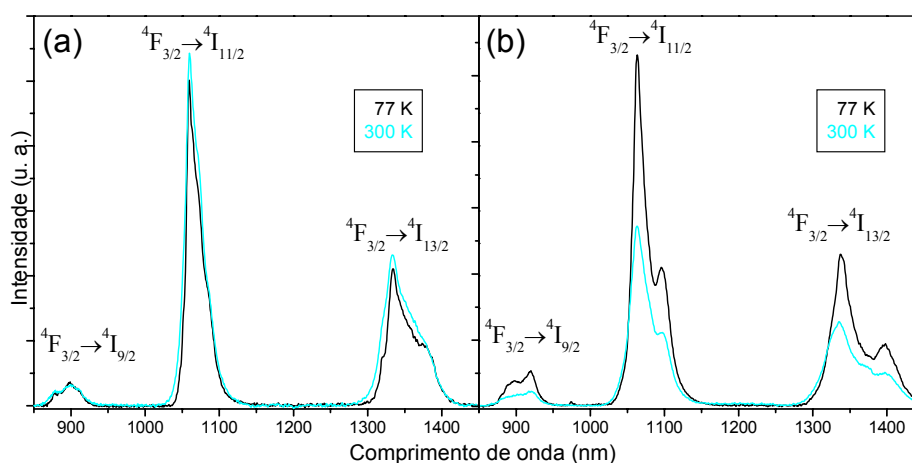


Figura 4.32 – Espectro de emissão no infravermelho do material Nd-AV-9 (a) tal como preparado e (b) após calcinação a 850 °C com excitação a 514.5 nm.

4.5 – Conclusões

Foi obtido um novo sistema de silicatos de lantanídeos microporosos, $(K_1Na_2)LnSi_8O_{19} \cdot 5H_2O$, designado Ln-AV-9 (Ln=Eu, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Er, Yb). A estrutura destes novos materiais possui algumas diferenças em relação à estrutura do mineral montregianite com a qual está relacionada. Estas diferenças estruturais foram bem demonstradas, nomeadamente com o espectro de RMN de ^{29}Si MAS da amostra de Sm-AV-9 e com os estudos de luminescência das amostras de Eu-, Tb- e Eu/Tb-AV-9, que permitem identificar dois ambientes de lantanídeo distintos, em oposição a um único presente na estrutura da montregianite.

Os materiais AV-9 exibem interessantes propriedades ópticas, como a emissão no visível, do vermelho (Eu-AV-9) ou verde (Tb-AV-9, com excitação por UV/Vis ou raios-X), e no infravermelho (Nd-AV-9). A estrutura destes materiais permite a introdução simultânea de mais do que um tipo de lantanídeo, com subsequente possibilidade de manipular as suas propriedades ópticas intrínsecas.

A remoção das moléculas de água presentes nos materiais AV-9, relativamente próximas dos lantanídeos, permite alterar significativamente as propriedades ópticas dos materiais, particularmente para o Er-AV-9.

A calcinação destes materiais a temperaturas superiores a 850 °C, com obtenção de vidros amorfos, permite melhorar significativamente as propriedades ópticas, em especial para os materiais que emitem no infravermelho (Nd- e Er-AV-9).

4.6 – Bibliografia

- [1] D. Ananias, A. Ferreira, J. Rocha, P. Ferreira, J. P. Rainho, C. M. Morais, L. D. Carlos, *J. Am. Chem. Soc.* **123**, 5735 (2001).
- [2] D. Ananias, P. Ferreira, A. Ferreira, J. Rocha, J. P. Rainho, C. M. Morais, L. D. Carlos em *Zeolites and Mesoporous Materials at the Dawn of the 21st Century* editado por A. Galarneau, F. Di Renzo, F. Fajula, J. Vedrine, (Studies in Surface Science and Catalysis, Elsevier, Amsterdam, 2001, Proceedings of the 13th International Zeolite Conference), Vol. 135, 05-P-12, p. 246.
- [3] G. Y. Chao, *Can. Mineral.* **16**, 561 (1978).
- [4] S. Ghose, P. K. Sem Gupta, C. F. Campana, *Am. Mineral*, **72**, 365 (1987).
- [5] J. Rocha, P. Ferreira, Z. Lin, P. Brandão, A. Ferreira, J. D. Pedrosa de Jesus, *Chem. Commun.* 2103 (1997).
- [6] J. Rocha, P. Ferreira, Z. Lin, P. Brandão, A. Ferreira, J. D. Pedrosa de Jesus, *J. Phys. Chem. B*, **102**, 4739 (1998).
- [7] Paula C. S. Ferreira, Tese de Doutoramento, Universidade de Aveiro, Aveiro, 2000.
- [8] J. Rocha, P. Ferreira, L. D. Carlos, A. Ferreira, *Angew. Chem. Int. Ed.* **39**, 3276 (2000).
- [9] D. Ananias, J. P. Rainho, A. Ferreira, J. Rocha and L. D. Carlos, *J. Alloys Compounds*, **374**, 219 (2004).
- [10] J. Rocha, L. D. Carlos, A. Ferreira, J. P. Rainho, D. Ananias, Z. Lin, *Mater. Sci. Forum*, (Advanced Materials Forum II) **455-456**, 527 (2004).
- [11] P. E. Werner, L. Eriksson, M. Westdahl, *J. Appl. Cryst.* **18**, 367 (1985).
- [12] A. Boulton, D. Louër, *J. Appl. Cryst.* **24**, 987 (1991).
- [13] A. Altomare, M. C. Burla, M. Carmalli, B. Carrozzini, G. L. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, A. Moliterni, G. Polidori, R. Rizzi, *J. Appl. Cryst.* **32**, 339 (1999).
- [14] A. Le Bail, H. Duroy, J. L. Fourquet, *Math. Res. Bull.* **23**, 447 (1988).
- [15] J. Rodriguez-Carvajal, FULLPROF Program for Rietveld Refinement and Pattern Matching Analysis; Abstracts of the Satellite Meeting on Powder Diffraction of the XVth Congress of the International Union of Crystallography, Toulouse, France, 1990, p. 127.
- [16] G. Engelhardt, D. Michel, *High-Resolution Solid-State NMR of Silicates and Zeolites* (Wiley, New-York, 1987).

- [17] Y. Su, M. L. Balmer, J. Phys. Chem. B **104**, 8160 (2000).
- [18] P. McMillan, Am. Miner. **69**, 622 (1988).
- [19] M. Reedyk, D. A. Crandles, M. Cardona, J. D. Garrett, J. E. Greedan, Phys. Rev. B **55**, 1442 (1994).
- [20] H. Assaaoudi, A. Ennaciri, A. Rulmont, Vib. Spectrosc. **25**, 81 (2001).
- [21] M. Dejneka, E. Snitzer, R. E. Riman, J. Lumin. **65**, 227 (1995).
- [22] J. C. G. Bünzli em Lanthanide Probes in Life, Chemical and Earth Sciences - Theory and Practice, editado por J. C. G. Bünzli e G.R. Choppin (Elsevier, Amsterdam, 1995).
- [23] L. D. Carlos, A. L. L. Videira, Phys. Rev. B **49**, 11721 (1994).
- [24] Luís A. F. M. D. Carlos, Tese de Doutorado, Universidade de Évora, Évora (1995).
- [25] H. Y. D. Ke, R. Birnbaum, J. Lumin. **63**, 9 (1995).
- [26] H. You, X. Wu, H. Cui, G. Hong, J. Lumin. **104**, 223 (2003).
- [27] H. H. Przybylinska, W. Jantsch, Y. Suprun-Belevitch, M. Stepikhova, L. Palmetshofer, G. Hendorfer, A. Kozanecki, R. J. Wilson, B. J. Sealy, Phys. Rev. B **54**, 2532 (1996).
- [28] A. Polman, J. Appl. Phys. **82**, 1 (1997).
- [29] F. Minoru, M. Yoshida, S. Hayashi, K. Yamamoto, Appl. Phys. Lett. **84**, 4525 (1998).
- [30] X. Wu, U. Hömmerich, F. Namavar, A. M. Cremins-Costa, Appl. Phys. Lett. **69**, 1903 (1996).
- [31] G. Gu, P.P. Ong, Y. Du, J. Lumin. **81**, 183 (1999).
- [32] M. S. Bresler, O. B. Gusev, P. E. Pak, N. A. Sobolev, I. N. Yassievich, J. Lumin. **375-379**, 375 (1999).
- [33] J. Rocha, L. D. Carlos, J. P. Rainho, Z. Lin, P. Ferreira, R. M. Almeida, J. Mater. Chem. **6**, 1371 (2000).
- [34] J. P. Rainho, M. Pillinger, J. Rocha, L. D. Carlos, S. L. J. Ribeiro, R. M. Almeida, J. Mater. Chem. **12**, 1 (2002).

5 – Silicatos de Lantanídeos Microporosos com Estrutura Semelhante à do Mineral Tobermorite

Índice

5.1 – Introdução	105
5.2 – Síntese.....	107
5.3 – Caracterização estrutural	108
5.4 – Fotoluminescência.....	119
5.5 – Conclusões.....	127
5.6 – Bibliografia.....	129

5.1 – Introdução

Durante o estudo de síntese dos materiais AV-9, descritos no capítulo precedente, obteve-se um novo europossilicato microporoso cristalino [1]. A substituição do európio por outro lantanídeo, nomeadamente cério, neodímio, samário, gadolínio e térbio, origina os silicatos de lantanídeos correspondentes [1]. É ainda possível obter a mesma estrutura contendo vários pares de lantanídeos, por exemplo európio e térbio, e gadolínio e térbio [1]. Estes novos materiais microporosos, $(\text{Na}_{1.08}\text{K}_{0.5}\text{Ln}_{1.14}\text{Si}_3\text{O}_{8.5} \cdot 1.78\text{H}_2\text{O})$, $\text{Ln}=\text{Eu}, \text{Ce}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Tb}$), designados AV-20 (*Aveiro microporous material number 20*), apresentam as propriedades ópticas características do(s) lantanídeo(s) incorporado(s): emissão visível no vermelho e no verde (Eu^{3+} e Tb^{3+} , respectivamente), e no infravermelho (Nd^{3+}).

Ao resolver a complicada estrutura cristalina destes novos materiais descobriu-se que esta estava relacionada com a estrutura de um fascinante grupo de minerais (silicatos de cálcio hidratados) conhecidos como tobermorites. O mineral tobermorite, de Tobermory (ilha de Mull, Escócia), foi descrito em 1880 por Heddle e, posteriormente, foi encontrado numa diversidade de outros locais, geralmente em cavidades de rochas basálticas formadas sob condições hidrotérmicas naturais [2].

São conhecidas três fases distintas do mineral, correspondentes a diferentes graus de hidratação, tobermorite 9 Å, 11 Å e 14 Å, caracterizadas pelos respectivos valores d_{002} observados nos padrões de difracção de raios-X de pós a 9.3 Å, 11.3 Å, 14.6 Å (ordem crescente do grau de hidratação). A tobermorite 14 Å transforma-se em tobermorite 11 Å por aquecimento entre 80 e 100 °C. O subsequente aquecimento a 300 °C, durante algumas horas, origina a tobermorite 9 Å. Algumas espécies de tobermorites 11 Å, não são obtidas a partir da tobermorite 14 Å, não sofrendo alteração estrutural com a desidratação. Estes materiais são denominados ‘anormais’, em oposição aos que se transformam em tobermorite 9 Å, comportamento explicado pela ausência ou presença, respectivamente, de catiões Ca^{2+} zeolíticos nas cavidades da estrutura [2].

O interesse particular na estrutura e química dos minerais tobermorite deve-se a estes estarem relacionados com os silicatos de cálcio hidratados formados durante os processos de hidratação dos cimentos Portland. A existência de várias espécies diferentes, a multiplicidade de estados de hidratação e a ocorrência de extensiva desordem, tornam difícil uma caracterização estrutural precisa das tobermorites. Por isso, apesar de diversos estudos prévios efectuados nomeadamente, por McConnell (1954) [3], Megaw e Kelsey (1956) [4] e Hamid (1981) [5], as estruturas das formas ‘anormal’ e ‘normal’ da tobermorite 11 Å apenas foram apresentadas de uma forma completa em 2001 por Merlino e colaboradores [2].

Uma especial atenção tem sido dada às propriedades de permuta iónica das tobermorites e à sua potencial aplicação em catálise e descontaminação de águas contendo metais pesados, tais como o cério [6]. Estudos recentes mostram que a capacidade de permuta iónica e a capacidade de adsorção de metais pesados das tobermorites podem ser melhoradas aumentando o número de catiões permutáveis por inserção de catiões Na^+ e Al^{3+} [7,8].

Neste capítulo começa-se por apresentar a síntese hidrotérmica dos novos silicatos de lantanídeos microporosos, seguida da sua caracterização estrutural com destaque para os estudos de difracção de raios-X de pós e de RMN (amostra de Sm-AV-20), assim como a descrição da estrutura dos materiais AV-20 proposta, que está relacionada com a da tobermorite 11 Å. Por último, apresentam-se os estudos de fotoluminescência das amostras emissoras de luz no visível e no infravermelho contendo, respectivamente, Eu^{3+} ou Tb^{3+} e Nd^{3+} .

5.2 – Síntese

A tobermorite pode ser preparada por síntese hidrotérmica a temperaturas de *ca.* 180 °C a partir de misturas reactivas contendo cálcio e silício [6,9]. Na preparação de tobermorites modificadas com Na^+ e Al^{3+} usaram-se também autoclaves rotativos a 175 °C [8] e fornos de microondas com controlo de temperatura a 150 °C [10].

Os materiais Ln-AV-20 (Ln=Eu, Ce, Nd, Sm, Gd, Tb), silicatos de lantanídeos com estrutura relacionada com a tobermorite 11 Å foram obtidos recorrendo a síntese hidrotérmica em condições moderadas. Todas as amostras são isoestruturais, e em geral, podem-se obter contendo dois ou mais dos lantanídeos indicados.

Na figura 5.1 apresenta-se um esquema simplificado dos passos envolvidos na preparação dos materiais AV-20. Numa síntese típica de Eu-AV-20 uma solução alcalina é obtida a partir da mistura de 5.75 g de solução de silicato de sódio, 10.01 g de água, 3.25 g de KOH e 1.07 g de NaOH. Após dissolução completa são adicionadas a esta solução, com agitação constante, 1.37 g de $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ previamente dissolvidas em 5.5 g de água. O pH da solução obtida, após diluição de 1 para 100, é muito elevado (superior a 12.5), e por isso a sua medição com um vulgar eléctrodo de pH não é adequada. O gel resultante, de composição $0.79\text{Na}_2\text{O}:1.10\text{K}_2\text{O}:1.0\text{SiO}_2:0.07\text{Eu}_2\text{O}_3:35\text{H}_2\text{O}$, é colocado num copo de teflon, que depois de fechado é inserido dentro de um autoclave, e levado à estufa. A cristalização efectua-se a 230 °C, sobre pressão autogerada, durante um período de *ca.* 3 dias. O produto resultante é filtrado, lavado com água destilada e seco a cerca de 100 °C durante uma noite. As amostras de Ce, Nd, Sm, Gd, Tb-AV-20 foram preparadas de forma semelhante substituindo $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ por quantidades equivalentes de $\text{LnCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Ln=Ce, Nd, Sm, Gd, Tb).

As amostras mistas Eu/Tb-AV-20 e Tb/Gd-AV-20 foram preparadas de igual modo colocando no gel inicial quantidades equimolares destes lantanídeos. As análises de EDS realizadas em 10 cristais diferentes indicaram relações molares Eu/Tb e Tb/Gd, respectivamente, de 0.96-1.02 e 0.94-1.03. Não foram detectados cristais ricos num lantanídeo individual nem variações significativas na composição de um dado cristal, sugerindo uma distribuição homogénea dos lantanídeos. Estes resultados indicam que é possível obter amostras de AV-20 contendo pelo menos dois lantanídeos na sua estrutura, bastando para tal introduzir a quantidade desejada de cada lantanídeo no gel precursor.

As características dos reagentes utilizados são apresentadas na tabela 5.1.

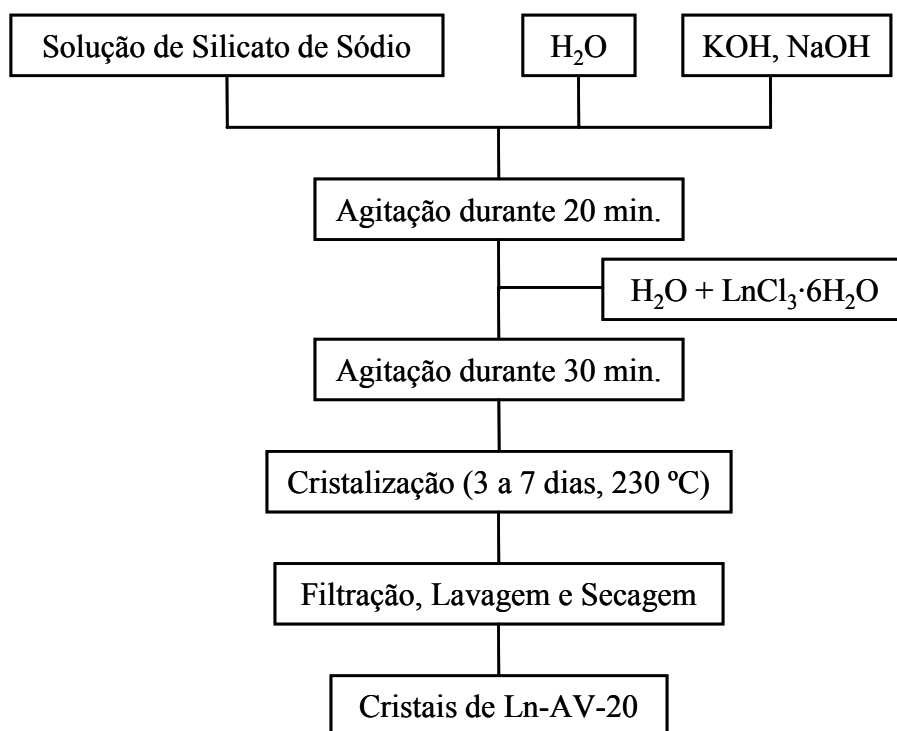


Figura 5.1 – Fluxograma representativo da síntese dos materiais AV-20.

Tabela 5.1 – Características dos reagentes utilizados.

Reagente	Composição, Grau de pureza	Marca
Solução de silicato de sódio	27% m/m SiO ₂ , 8% m/m Na ₂ O	Aldrich
NaOH	Pro-análise	Merck
KOH	Pro-análise	Merck
LnCl ₃ ·6H ₂ O (Ln=Eu, Ce, Nd, Sm, Gd, Tb)	99.9%	Aldrich

5.3 – Caracterização estrutural

O padrão de difracção de raios-X de pós de uma amostra de Eu-AV-20 foi indexado com o PowderX [11] utilizando as primeiras 27 linhas bem resolvidas. Uma célula monoclinica com $a=6.851$, $b=22.248$, $c=6.828$ Å, $\beta=113.92^\circ$ foi indicada pelas rotinas de indexação TREOR90 [12] e confirmada com o DICVOL [13]. O pacote de

programas Chekcell [14] sugeriu três possíveis grupos espaciais: $C2$ (N.º 5), Cm (N.º 8) e $C2/m$ (N.º 12).

A determinação *ab initio* da estrutura cristalina a partir dos dados de raios-X de pós efectuou-se com o programa EXPO [15]. Após estudos estruturais preliminares com este programa, foi escolhido o grupo espacial Cm . Factores de estrutura a partir de 800 reflexões foram extraídos usando o método de Le Bail [16]. A estrutura foi resolvida por métodos directos, descobrindo-se ser semelhante à da tobermorite 11 Å, proposta por Merlino e colaboradores [2]. Uma mudança do grupo espacial de Cm para o equivalente não-standard $B11m$ foi então efectuada.

As coordenadas atómicas obtidas a partir dos métodos directos foram usadas no refinamento de Rietveld da estrutura com o programa FullProf [17]. O refinamento final foi efectuado entre 13.00 e 140.28° 2 θ com 990 reflexões independentes (a região entre 6.00 e 13.00° 2 θ , contendo a primeira reflexão foi excluída devido a fortes efeitos de orientação preferencial).

No apêndice III desta tese são apresentadas as tabelas com os dados cristalográficos finais para o material Eu-AV-20, incluindo as coordenadas atómicas e os comprimentos de ligação e ângulos de ligação seleccionados. A figura 5.2 mostra o ajuste final obtido para o padrão de raios-X de pós. Os parâmetros da célula para Ce-, Sm-, Tb-AV-20 e para as amostras mistas Eu/Tb- e Tb/Gd-AV-20 são apresentados na tabela 5.2.

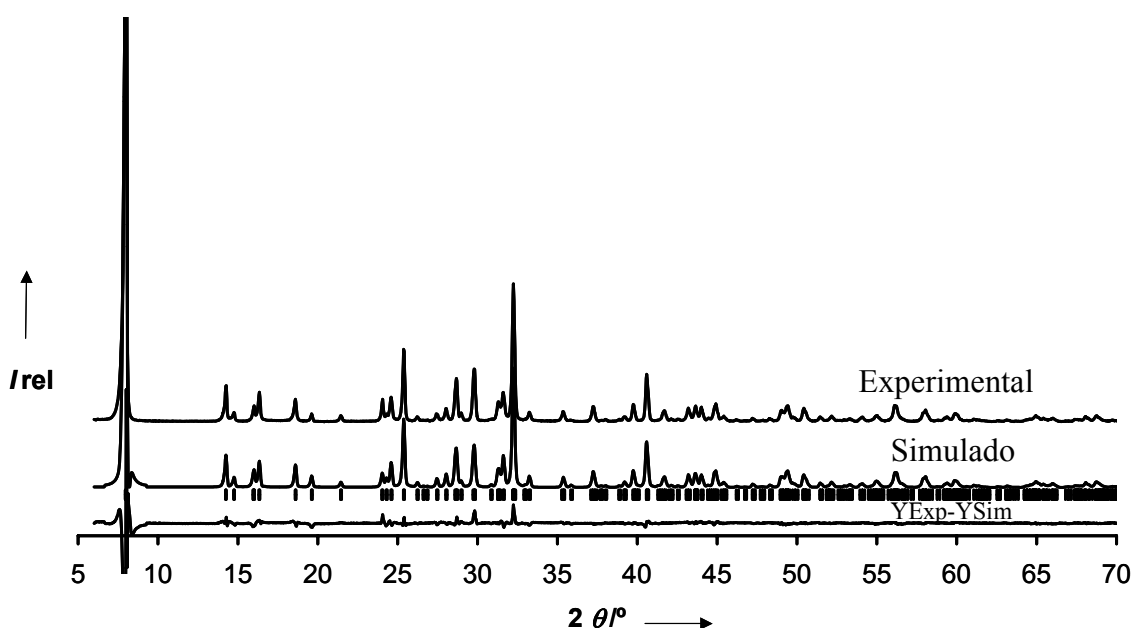


Figura 5.2 – Padrão de raios-X de pós experimental e simulado de Eu-AV-20.

Tabela 5.2 – Parâmetros da célula unitária para os materiais AV-20.

	<i>a</i> (Å)	<i>b</i> (Å)	<i>c</i> (Å)	$\beta(^{\circ})$	Volume (Å ³)
Ce-AV-20	6.875(1)	6.824(1)	22.099(1)	114.16(1)	948.2(3)
Sm-AV-20	6.840(1)	6.819(1)	22.220(1)	114.13(1)	945.8(1)
Tb-AV-20	6.813(2)	6.773(2)	22.055(7)	113.99(1)	929.6(4)
Eu/Tb-AV-20	6.823(1)	6.808(1)	22.204(4)	113.97(1)	942.5(2)
Tb/Gd-AV-20	6.781(1)	6.766(1)	22.169(4)	113.80(1)	930.7(4)

As estruturas do Eu-AV-20 (figura 5.2) e da tobermorite 11 Å (silicato de cálcio hidratado) [2] são semelhantes. Uma característica da família das tobermorites é a existência de camadas densas constituídas por cadeias de poliedros (prismas trigonais mono-coroados) de catiões de cálcio heptacoordenado. No AV-20 ocorre a substituição $2\text{Ca}^{2+} \leftrightarrow \text{Eu}^{3+} + \text{Na}^{+}$, com o Eu^{3+} e o Na^{+} a ficarem heptacoordenados (figura 5.3a). Adicionalmente, algum Na^{+} (ca. 10%) é substituído por Eu^{3+} que se encontra desordenado nas posições do Na^{+} da camada. As colunas poliédricas de $\text{Eu}^{3+}/\text{Na}^{+}$ correm ao longo da direcção [110] (figura 5.3b) e em cada camada as colunas vizinhas apresentam os ligandos que as coroam (moléculas de água para Na^{+} e átomos de oxigénio para Eu^{3+}) nas superfícies opostas (figura 5.3c). Estas colunas, podem incorporar, pelo menos, dois lantanídeos tais como Eu^{3+} e Tb^{3+} ou Tb^{3+} e Gd^{3+} .

As cadeias siliciosas nas tobermorites, do tipo *Wollastonite*, distribuem-se ao longo da direcção [110], dos dois lados das camadas de $\text{Eu}^{3+}/\text{Na}^{+}$. Estas cadeias são constituídas a partir de unidades Si_2O_7 (pares dos tetraedros Si1 e Si3) ligadas entre si pelo tetraedro Si_2O_4 (figura 5.3b). Duas destas cadeias sobrepostas no plano normal a *z* condensam por ligação do oxigénio O5, originando uma dupla cadeia siliciosa normal a [110], com a consequente formação de anéis de oito lados (figura 5.3d). Cada cadeia siliciosa liga-se a uma cadeia poliédrica de $\text{Eu}^{3+}/\text{Na}^{+}$ pelas unidades Si_2O_7 partilhando os átomos de oxigénio dos vértices opostos ao ligando que coroa. Os tetraedros Si2 partilham o oxigénio O6 (figura 5.2b) com as colunas poliédricas vizinhas.

As camadas poliédricas de $\text{Eu}^{3+}/\text{Na}^{+}$ são ligadas pelas duplas cadeias siliciosas formando uma rede tridimensional com canais orientados ao longo da direcção [110]. Estes canais cruzam-se com os anéis de oito lados formados a partir das duplas cadeias siliciosas.

As cavidades de Eu-AV-20 contêm iões Na^+ e K^+ . O ião K^+ está coordenado por quatro oxigénios da rede e por três moléculas de água, enquanto que o ião Na^+ é coordenado por três oxigénios da rede e três moléculas de água. Estes sítios (particularmente o de Na^+) podem ser ocupados parcialmente por moléculas de água (figura 5.3d).

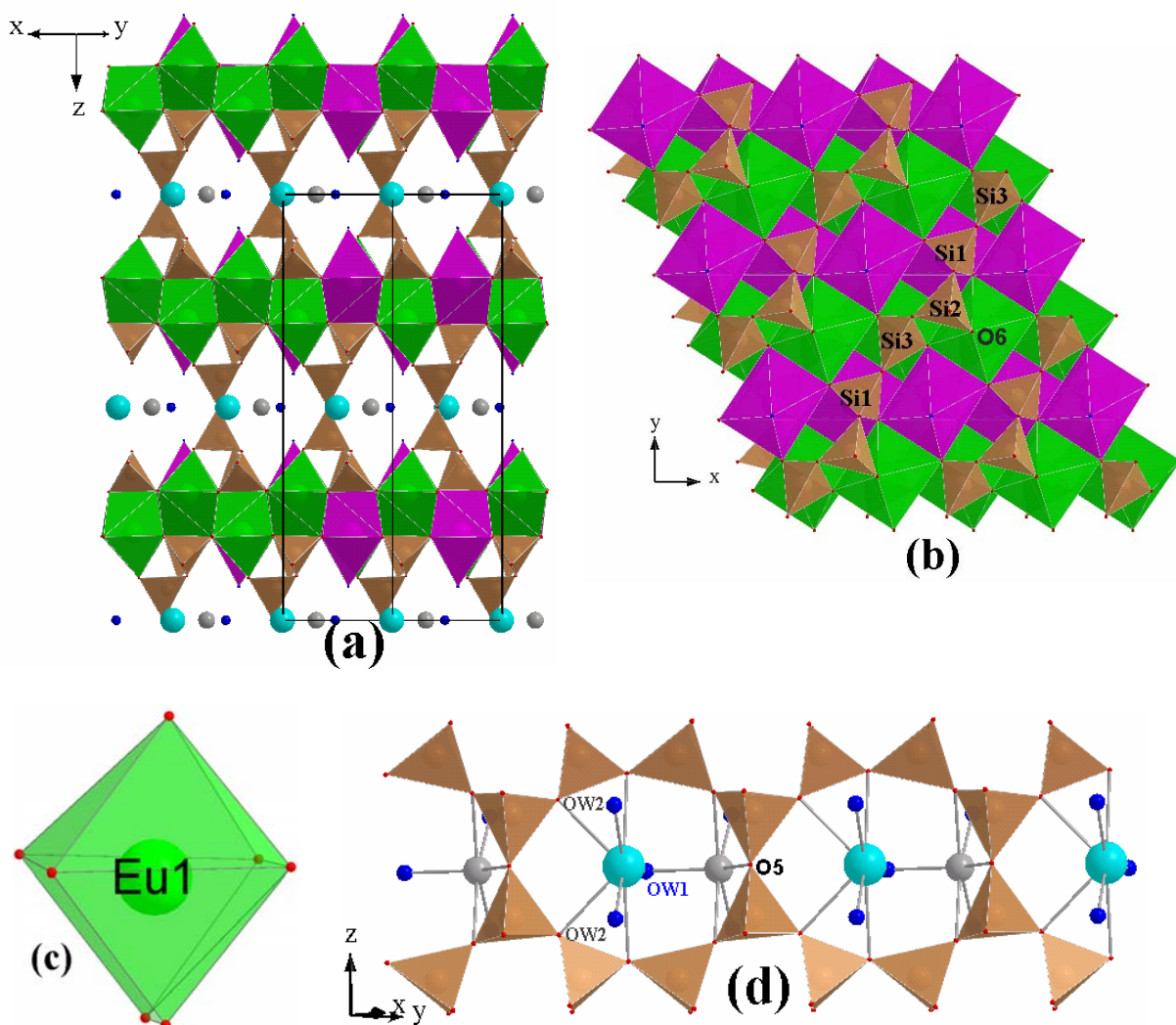


Figura 5.3 – (a) Estrutura cristalina de Eu-AV-20; (b) ligação das cadeias siliciosas às camadas poliédricas de EuO_7 e $\text{NaO}_6(\text{H}_2\text{O})$; (c) o poliedro EuO_7 , $\text{NaO}_6(\text{H}_2\text{O})$ é similar; (d) representação esquemática dos catiões K^+ e Na^+ existentes nos poros de Eu-AV-20. Poliedros: verde (EuO_7), púrpura ($\text{NaO}_6(\text{H}_2\text{O})$), castanho (SiO_4); esferas: azul claro ($\text{KO}_4(\text{H}_2\text{O})_3$), cinzento claro ($\text{NaO}_3(\text{H}_2\text{O})_3$), azul (H_2O) (OW2 são águas coordenadas à camada poliédrica).

Na figura 5.4 apresentam-se os padrões de raios-X de pós experimentais das amostras simples de Ln-AV-20 (Ln=Eu, Ce, Nd, Sm, Gd, Tb) e das amostras mistas Eu/Tb- e Tb/Gd-AV-20. Na mesma figura é também apresentado o difractograma de uma amostra de Eu-AV-20 após ter sido sujeita a tratamento térmico a *ca.* 800 °C. Uma vez que todas as amostras apresentam o mesmo conjunto de picos, pode-se afirmar que todas elas são isoestruturais, possuindo a estrutura anteriormente descrita. Estes difractogramas também demonstram uma completa ausência de impurezas nas diversas amostras. As grandes diferenças observadas nas intensidades relativas dos picos devem-se a efeitos de orientação preferencial.

O material Eu-AV-20 é atípico uma vez que apesar de conter um grande número de catiões nas suas cavidades não sofre alterações estruturais após tratamentos térmicos, mesmo a temperaturas de 800 °C. Como já referido, a tobermorite 11 Å ‘normal’ contém catiões nas cavidades e transforma-se em tobermorite 9 Å a 300 °C, por oposição à tobermorite 11 Å ‘anormal’, que não contém catiões nas cavidades e não sofre alterações estruturais com a temperatura.

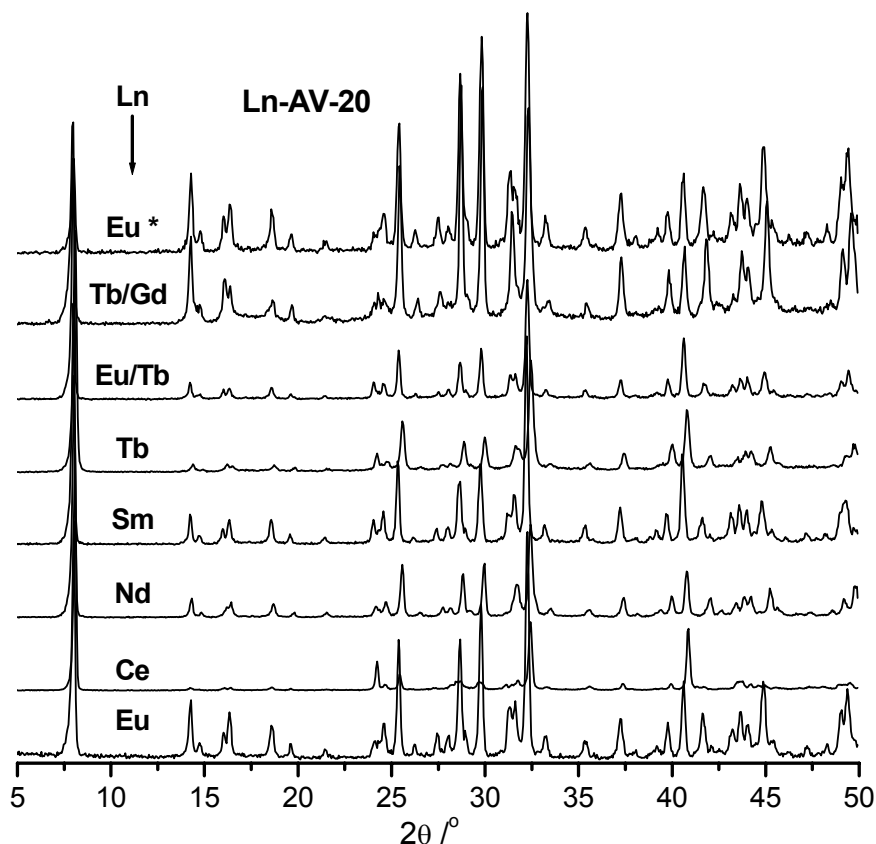


Figura 5.4 – Padrões experimentais de raios-X de pós dos materiais AV-20. O asterisco indica Eu-AV-20 após tratamento térmico a *ca.* 800 °C seguido de re-hidratação ao ar.

A figura 5.5 mostra as imagens de microscopia electrónica de varrimento dos cristais de duas amostras obtidas, Eu- e Sm-AV-20. Estes cristais são construídos a partir da sobreposição de lâminas muito finas, com o hábito de pseudo-hexágonos. Apesar da morfologia ser constante o tamanho dos cristais pode variar com o tempo de síntese e, até certo ponto, com a composição do gel. Foram obtidas amostras com cristais de dimensões entre 10 e 40 μm .

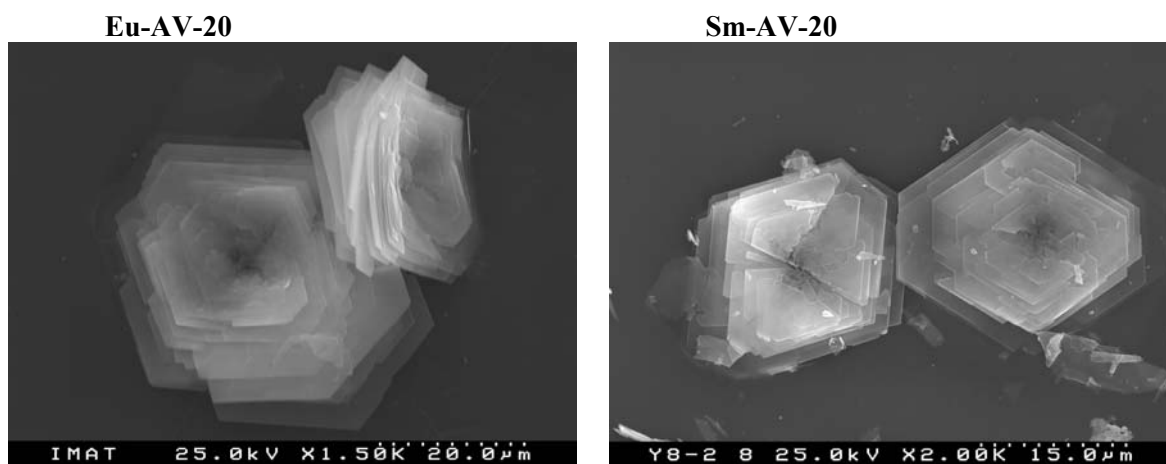


Figura 5.5 – Imagens de microscopia electrónica de varrimento dos cristais de Eu- e Sm-AV-20.

Os resultados da análise elementar por ICP AES de uma amostra de Eu-AV-20 são apresentados na tabela 5.3. Estes valores confirmam os rácios molares obtidos pelas técnicas de raios-X de pós.

Tabela 5.3 – Valores dos rácios molares dos elementos (normalizados ao teor em Eu) presentes no Eu-AV-20 determinados por ICP AES.

Si	Eu	Na	K
2.63	1.00	0.93	0.44

As curvas termogravimétricas, realizadas ao ar, do Eu-AV-20 são apresentadas na figura 5.6. A desidratação do Eu-AV-20 completa-se a *ca.* 400 °C, com uma perda total de massa de *ca.* 6.7 %, correspondente a 1.74 moléculas de água por unidade fórmula. Como mostra a figura, a perda de água é reversível para tratamentos térmicos até 800 °C. O ligeiro aumento na perda de água após calcinação e re-hidratação deve-se, possivelmente à presença de alguma água na superfície dos cristais (note-se uma pequena perda brusca inicial). As perdas de água para os materiais contendo outros lantanídeos, tais como Sm-

AV-20 (6.7%) e Ce-AV-20 (6.9%) são similares, respectivamente 1.74-1.75 moléculas de água.

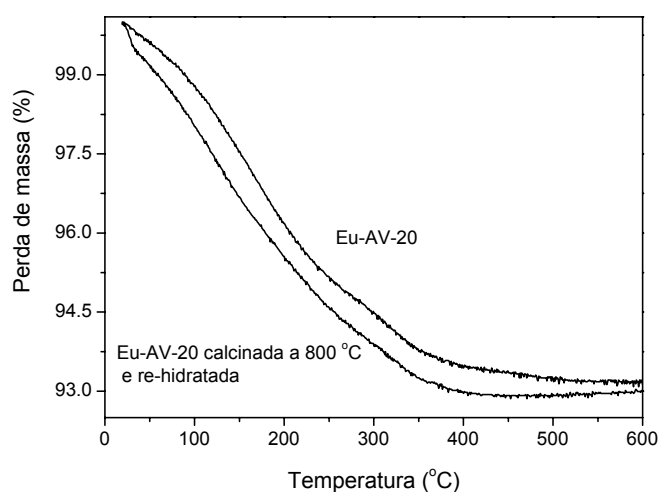


Figura 5.6 – Análise termogravimétrica do Eu-AV-20 tal como preparado e após calcinação a 800 °C seguida de re-hidratação.

O material Eu-AV-20 não adsorve N_2 a 77 K, no entanto, como mostra a figura 5.7, a sua isotérmica de adsorção de H_2O a 303 K é do tipo I segundo a classificação da IUPAC ($d < 2$ nm), característica de materiais microporosos com uma área superficial externa desprezável. A área específica, $315 \text{ m}^2/\text{g}$, foi estimada tendo em conta a área média ocupada pelas moléculas de H_2O nas mono-camadas como sendo de 10.6 \AA^2 . A capacidade de adsorção estimada a $p/p_0 \approx 0.45$ é de cerca de $5 \text{ mmol} \times g_{\text{solid}}^{-1}$, correspondendo a 9 % de adsorção de água em massa. Estes resultados indicam que o Eu-AV-20 é um material de poros pequenos com diâmetro inferior a 3.0 \AA (diâmetro cinético da molécula de azoto), mas superior a 2.65 \AA (diâmetro cinético da molécula de água).

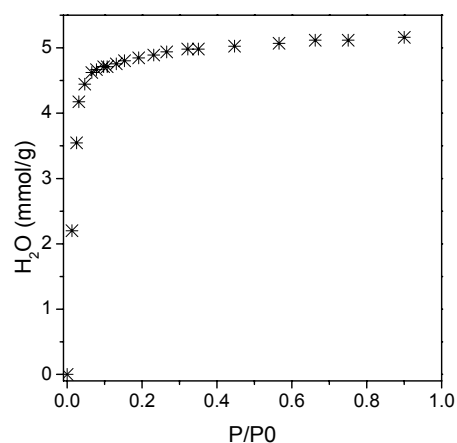


Figura 5.7 – Isotérmica de adsorção de água de uma amostra de Eu-AV-20 a 303 K.

Devido ao paramagnetismo dos iões lantanídeos Eu^{3+} e Ce^{3+} , não foi possível obter espectros de RMN MAS de ^{29}Si de qualidade aceitável para as amostras de Eu- e Ce-AV-20. Devido ao facto do ião Sm^{3+} ser menos paramagnético foi obtido um espectro de RMN

MAS de ^{29}Si de SM-AV-20 (figura 5.8), o qual apresenta três ressonâncias com intensidades relativas de 1:1:1 (erro de $\pm 5\%$). Este resultado está em acordo com a estrutura cristalina obtida por difracção de raios-X, a qual indica a existência de três tipos de Si distintos com igual população. Podemos atribuir o sinal a -88.9 ppm ao ambiente Si2, $\text{Q}^3 \text{Si}[3\text{Si}; 1\text{Ln}]$. Os ambientes Si1 $[2\text{Si}; 2(\text{Ln}, 2\text{Na})]$ e Si3 $[2\text{Si}; 2(2\text{Ln}, 1\text{Na})]$ são ambos do tipo Q^2 e possuem comprimentos de ligação Si—O médios e ângulos de ligação O—Si—O médios muito semelhantes. Contudo os oxigénios, não partilhados por outros silícios, do ambiente Si3 deverão ter uma electronegatividade de grupo efectiva superior pois sofrem o efeito de uma maior concentração de cargas positivas, provenientes de 2 catiões Ln^{3+} e 1 Na^+ , e por isso este ambiente deverá apresentar um desvio superior ao ambiente Si1 [18]. Desta forma, atribuímos o pico a -82.9 ppm ao ambiente Si3 e o pico a -74.2 ppm ao ambiente Si1. As atribuições efectuadas podem ser confirmadas considerando o efeito do paramagnetismo dos lantanídeos no alargamento dos picos. O pico a -88.9 ppm, correspondente ao ambiente Si2 que apenas sofre o efeito de um ião Ln^{3+} , tem uma largura a meia altura (4.41 ppm) substancialmente inferior aos picos dos ambientes Si1 e Si3 com larguras a meia altura de 5.6 e 5.7 ppm, respectivamente.

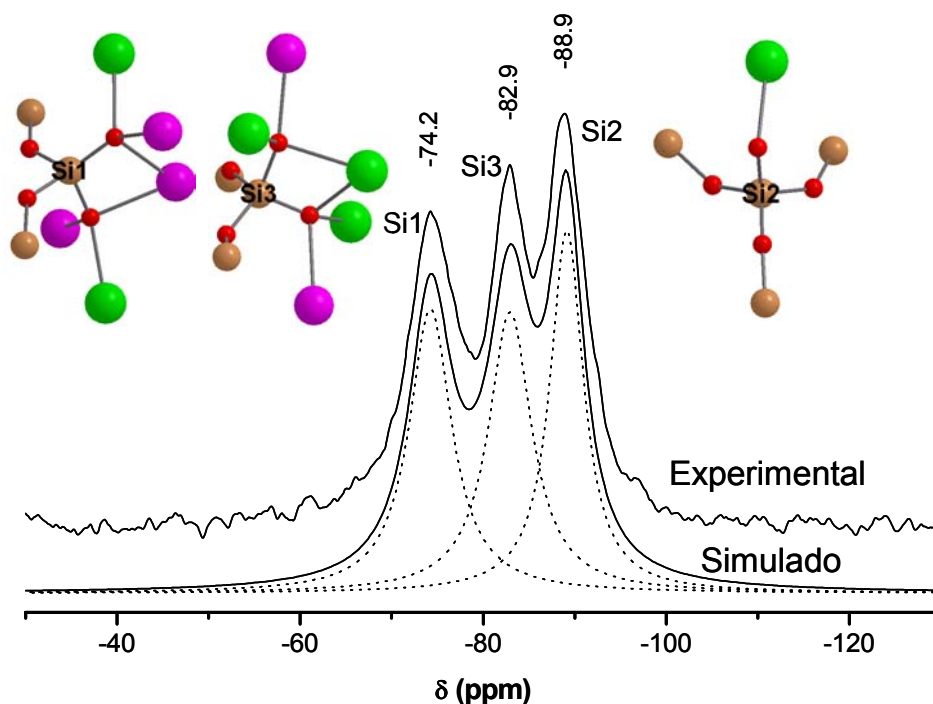


Figura 5.8 – Espectro experimental e simulado de RMN de ^{29}Si MAS do material Sm-AV-20 apresentando os ambientes químicos locais de Si na estrutura dos materiais AV-20. A púrpura Na^+ , verde Ln^{3+} , castanho Si^{4+} , vermelho O^{2-} .

Os espectros de RMN MAS de ^{23}Na dos materiais Eu- e Ce-AV-20 apresentam duas ressonâncias a, respectivamente, *ca.* 4 e -75 ppm e 3.5 e -9 ppm (figura 5.9). Os picos a -75 e -9 ppm apresentam um forte desvio e exibem bandas laterais de rotação intensas e são, por isso, atribuídos aos núcleos de ^{23}Na que interagem com os íons paramagnéticos (Eu^{3+} e Ce^{3+}) das camadas poliédricas. As ressonâncias a frequências mais elevadas são atribuídas aos íons Na^+ das cavidades. Estas atribuições são apoiadas pelo espectro de RMN MAS de ^{23}Na de Sm-AV-20: devido ao menor efeito paramagnético dos íons Sm^{3+} , as ressonâncias originadas pelos íons Na^+ das camadas e das cavidades sobrepõem-se (pico a -3 ppm) e apenas podem ser resolvidas recorrendo a RMN 3Q MAS de ^{23}Na (figura 5.10).

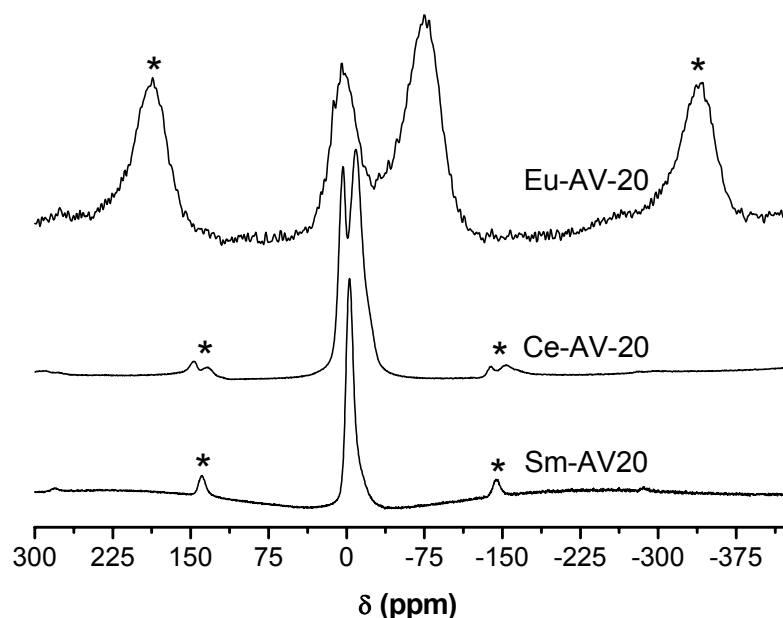


Figura 5.9 – Espectros de RMN de ^{23}Na MAS dos materiais Eu- e Ce-AV-20. os asteriscos assinalam as bandas laterais de rotação.

A Simulação dos espectros de RMN MAS e de 3Q MAS do material Sm-AV-20 revelam um rácio de intensidade de 4:1 para os dois picos observados. O desvio químico isotrópico e a constante de acoplamento quadrupolar (admitindo que $\eta=0.65$) obtidos para as ressonâncias atribuídas aos íons Na^+ nas camadas (Na1) e nas cavidades (Na2) são, respectivamente, $\delta_{\text{iso}} = 10.5$ e 14.5 ppm e $C_Q = 1.45$ e 2.55 MHz. Existe uma significativa distribuição dos desvios químicos isotrópicos para ambos os sítios, particularmente para Na2 (4 e 2.5 ppm, para Na2 e Na1, respectivamente), e pequenas distribuições das constantes quadrupolares (0.15 MHz). A integração do espectro do Eu-AV-20 também

resulta num rácio de populações (iões Na^+ nas camadas/cavidades) de *ca.* 4, em bom acordo com o refinamento de raios-X que dá um rácio de apenas 3.9.

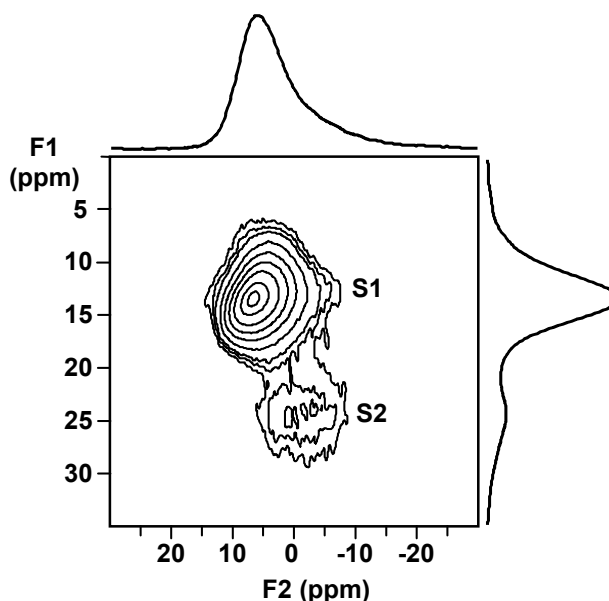


Figura 5.10 – Espectro de RMN de ^{23}Na 3Q MAS de Sm-AV-20. A projecção horizontal F2 é similar ao espectro RMN MAS convencional enquanto que a projecção isotrópica F1 revela a presença das duas ressonâncias dos iões Na^+ .

O espectro de Raman do Eu-AV-20 (figura 5.11) mostra diversas bandas finas entre 100 e 1100 cm^{-1} . Entre estas destaca-se a banda mais intensa a 690 cm^{-1} que, conjuntamente com a banda 642 cm^{-1} , é atribuída a vibrações de elongação linear Eu–O das cadeias poliédricas de EuO_7 com partilha de arestas, tal como acontece nas cadeias octaédricas TiO_6 da lorenzenite ($\text{Na}_2\text{Ti}_2\text{Si}_2\text{O}_9$) [19]. Como mostra a figura 5.3c, apesar dos iões Eu^{3+} serem heptacoordenados, a sua geometria é muito semelhante à octaédrica e, por isso, é de esperar vibrações semelhantes com alguns desvios. As bandas localizadas entre 914 e 1079 podem ser atribuídas a vibrações de elongação Si–O—Eu. Esta banda de Raman foi atribuída a unidades SiO_4 ligadas a TiO_6 , formando unidades $\text{O}_3\text{Si–O–Ti}$ com uma ligação Si–O curta e onde a ligação O—M pode ser comparada a uma ligação não ligante [19]. A banda a 275 cm^{-1} podem ser atribuída às vibrações das ligações entre o sódio e o oxigénio [19]. Comparando com os desvios de Raman observados em silicatos vítreos, as bandas a 445 e 487 e a 389 cm^{-1} poderão ser atribuídas a vibrações de elongação simétrica Si–O–Si e a vibrações de deformação angular de ligações Si–O–Si ou Si–O–Eu [20]. A banda a 304 cm^{-1} é atribuída a modos de vibração Eu–O [21,22].

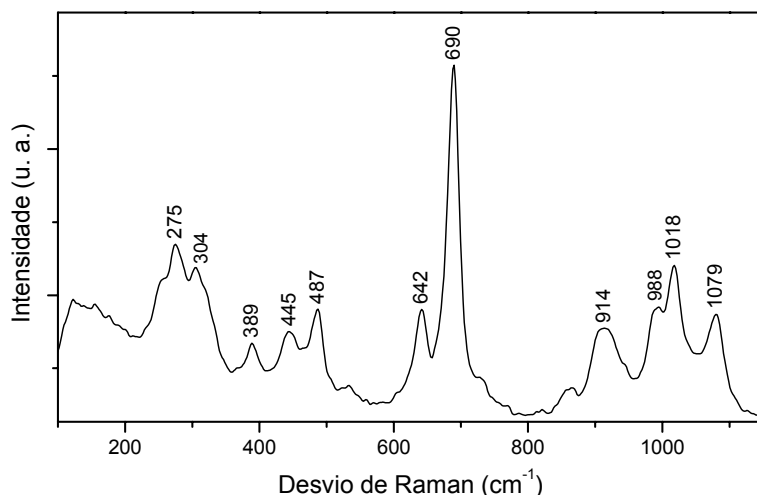


Figura 5.11 – Espectro de Raman do Eu-AV-20.

O espectro de absorção no infravermelho (FTIR) do Eu-AV-20 é apresentado na figura 5.12. As bandas de absorção entre 3582 e 3260 (cm^{-1}) (elongação O–H) e a 1640 (cm^{-1}) (deformação angular H–O–H) confirmam a presença das moléculas de água estruturais e zeolíticas. Comparando o espectro de absorção no infravermelho do Eu-AV-20 com o de outros silicatos microporosos, tais como a montregianite [23] podemos atribuir as bandas intensas de 350 e 550 cm^{-1} a vibrações de deformação angular Si–O–Si. As bandas de pequena e média intensidade entre 550 a 800 cm^{-1} a modos de elongação Si–Si e as bandas intensas entre 800 e 1400 cm^{-1} a vibrações de elongação Si–O. Adicionalmente, podemos atribuir a banda a 778 cm^{-1} à presença dos anéis de silício tal como acontece, por exemplo, com o AV-3 (análogo sintético do mineral petarasite) [24].

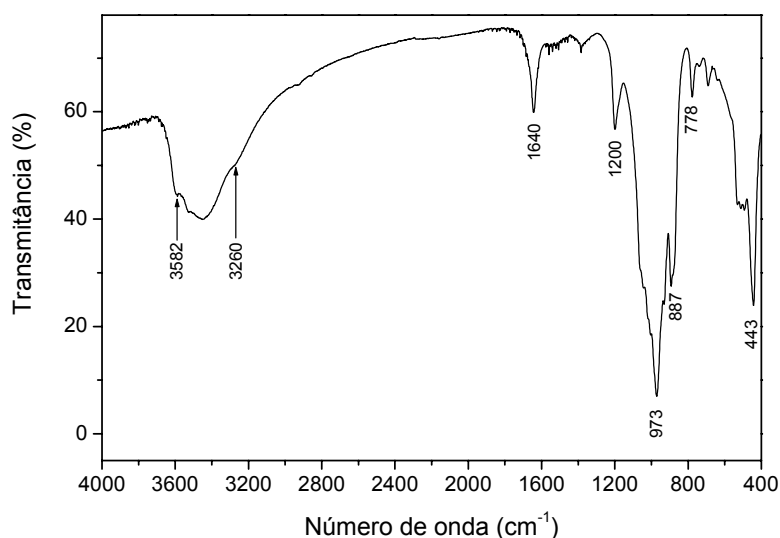


Figura 5.12 – Espectro de absorção no infravermelho do Eu-AV-20.

5.4 – Fotoluminescência

O espectro de excitação do Eu-AV-20, tal como preparado (hidratado), à temperatura ambiente (figura 5.13) apresenta uma série de linhas finas entre 350 e 600 nm atribuídas às transições ${}^7F_{0,1} \rightarrow {}^5D_{4-0}$, ${}^5L_{6,7}$, e ${}^5G_{2-5}$ do Eu^{3+} . O gráfico inserido mostra em detalhe a região da transição ${}^7F_{0,1} \rightarrow {}^5D_0$ à temperatura ambiente e a 10 K. Este último, em particular, mostra claramente a presença de duas transições ${}^7F_{0,1} \rightarrow {}^5D_0$ distintas, a *ca.* 578-579 nm, atribuíveis aos dois sítios diferentes de Eu^{3+} . Um destes sítios corresponde ao Eu^{3+} nas posições regulares da camada poliédrica Eu/Na (Eu1), enquanto que o outro sítio está provavelmente associado com os iões Eu^{3+} desordenados, ocupando posições do Na^+ poliédrico (Eu2). À temperatura ambiente as outras duas linhas visíveis no espectro a comprimentos de onda superiores (*ca.* 583-588 nm) são atribuídas a transições ${}^7F_1 \rightarrow {}^5D_0$, devido à população, com a temperatura, dos níveis de energia superior (7F_1).

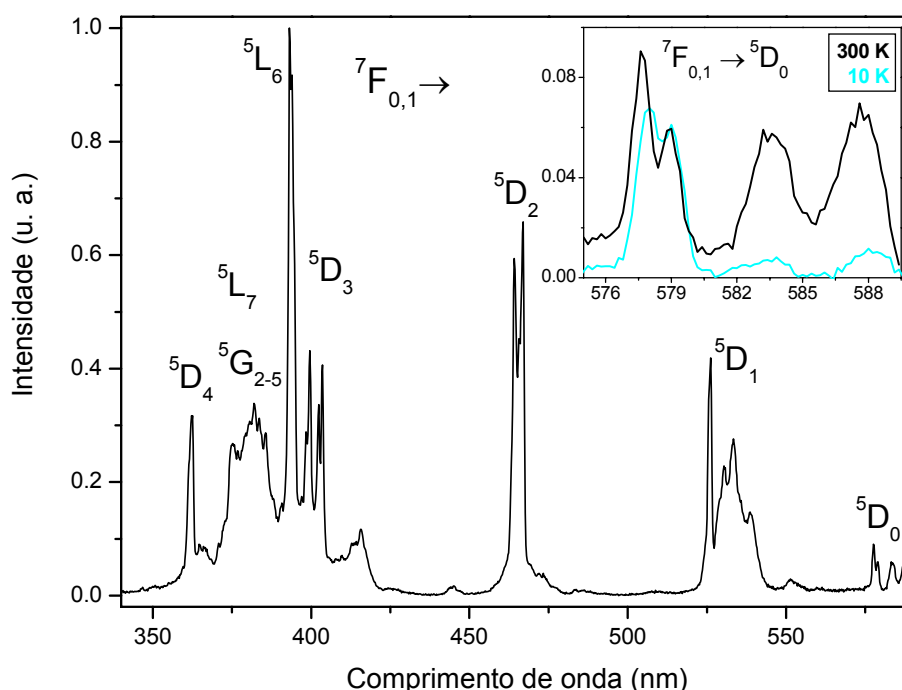


Figura 5.13 – Espectro de excitação do Eu-AV-20 à temperatura ambiente, com detecção na transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ (611.5 nm) do Eu^{3+} . O gráfico inserido mostra as transições ${}^7F_{0,1} \rightarrow {}^5D_0$ à temperatura ambiente (300 K) e a 10 K.

A figura 5.14 mostra o espectro de emissão à temperatura ambiente do Eu-AV-20 tal como preparado. As linhas de emissão são atribuídas a transições entre o primeiro

estado excitado não-degenerado 5D_0 e os primeiros cinco níveis do septeto fundamental $^7F_{0-4}$ do Eu^{3+} .

De acordo com a evidência fornecida pelo espectro de excitação, dois ambientes de Eu^{3+} distintos são revelados pela presença de duas linhas $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ (espectro inserido na figura 5.14). Além disso, o desdobramento dos níveis $^7F_{1,2}$ em, respectivamente, 4 e 7 componentes de Stark confirma a existência de dois íons Eu^{3+} com ambientes locais diferentes. A ocorrência das transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_{0,3}$ e a degenerescência (de J) dos níveis $^7F_{1,2}$ indicam que o grupo de simetria pontual dos íons Eu^{3+} é consistente com o grupo espacial cristalográfico $B11m$ (C_s na notação de Schoenflies) [25]. Em geral, quando estão presentes dois ambientes locais de um lantanídeo, as medidas de fotoluminescência não permitem determinar quantitativamente as suas populações relativas. Isto porque, em geral, a diferentes ambientes correspondem uma secção eficaz de absorção diferente e distintos processos de desactivação radiativa, que podem ter influência significativa na emissão final observada. Assim, o espectro da figura 5.14 revela uma população relativa de 60 % (Eu1) e 40 % (Eu2), em contraste com os valores de 88 % (Eu1) e 12 % (Eu2) obtidos a partir da análise estrutural.

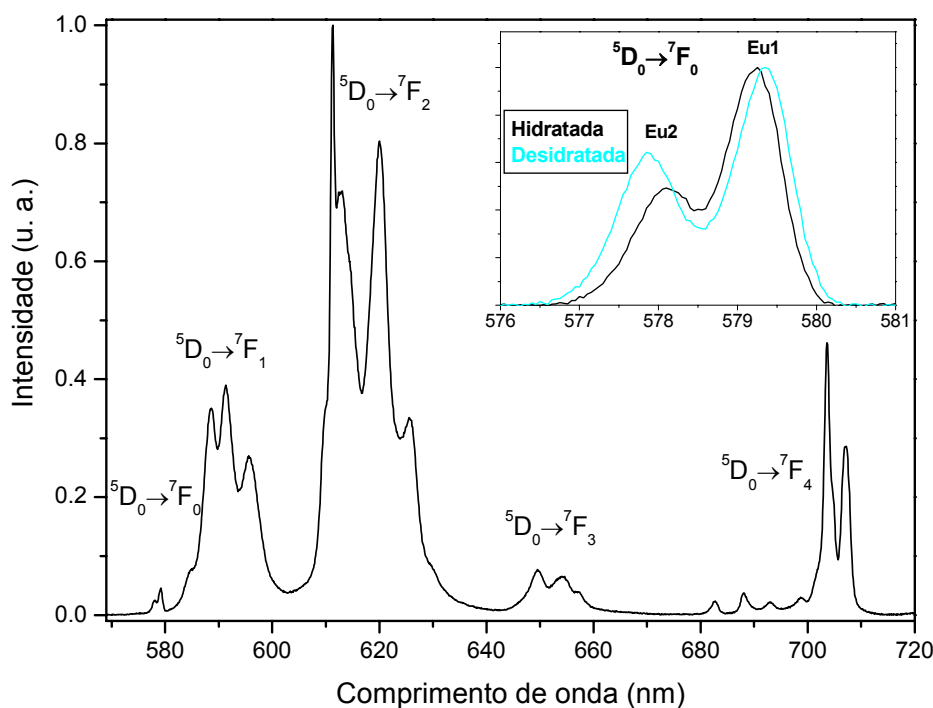


Figura 5.14 – Espectro de emissão à temperatura ambiente de uma amostra de Eu-AV-20, com excitação a 394 nm. Na inserção apresenta-se a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ colectada à pressão ambiente (hidratada) e após evacuar a amostra durante *ca.* 20 horas (desidratada).

A intensidade relativa das duas linhas da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ varia com o tempo de exposição da amostra hidratada de Eu-AV-20 ao vácuo (ca. 10^{-3} - 10^{-4} N·m $^{-2}$), como mostra a inserção da figura 5.14. Há também uma ligeira variação na energia destas linhas: a transição a maior energia (menor comprimento de onda) desloca-se 6.7 cm $^{-1}$ para o azul (maiores energias), ao passo que a energia da outra transição sofre um ligeiro deslocamento de ca. 2.9 cm $^{-1}$ para o vermelho (considera-se que a resolução destas medidas de fotoluminescência é de ca. 1.5 cm $^{-1}$). Os iões Eu $^{2+}$, que se encontram desordenados nas posições de Na1, têm uma molécula de água coordenada a uma distância de ca. 2.8 Å, que compara com a distância de ligação típica Eu–O de ca. 2.4 Å, sendo de esperar que este ambiente seja mais sensível à exposição ao vácuo o qual provoca uma desidratação (pelo menos parcial) do material. Assim a transição a maior energia deverá corresponder ao ambiente Eu2 (inserção da figura 5.14). Adicionalmente, a largura a meia altura deste pico, ca. 27 cm $^{-1}$, é maior do que a do pico a menor energia, ca. 20 cm $^{-1}$. Este facto indica uma maior dispersão do ambiente atribuído a Eu2, tal como já tinha sido sugerido pelos estudos cristalográficos.

A partir do padrão de difracção de raios-X de pós de uma amostra de Eu-AV-20 calcinada *in situ* a 400 °C sob vácuo, determinaram-se os seguintes parâmetros da célula cristalográfica: $a=6.716(2)$, $b=6.670(2)$, $c=22.121(7)$ Å, $\gamma=113.2882$. Assim, após desidratação não existe transformação de fase, apenas uma contracção da célula unitária, com uma redução do seu volume de 944.9 para 910.3 Å 3 .

Considerando os resultados cristalográficos, as alterações observadas nas transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$, devido à aplicação de vácuo sobre as amostras, podem ser explicadas pelo efeito nefelauxético descrito por Jörgensen em 1958 [26]. Em sólidos, os centros de gravidade dos níveis de energia observados para 4f n e 3d n , apresentam um desvio para o vermelho (menores energias) comparativamente aos correspondentes níveis observados em solução aquosa, que depende do ambiente cristalino local [27]. Recentemente, Horrocks e colaboradores relacionaram o efeito nefelauxético com o desvio observado para o vermelho da energia da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$, em relação ao valor calculado para o Eu $^{3+}$ gasoso (17374 cm $^{-1}$), por meio da seguinte equação fenomenológica [28]:

$$\begin{aligned} \Delta E &\equiv E(^5D_0 \rightarrow ^7F_0)_{Complexo} - E(^5D_0 \rightarrow ^7F_0)_{gasoso} \\ &= n_1 \cdot \delta_1 + n_2 \cdot \delta_2 + \dots + n_j \cdot \delta_j \end{aligned} \quad (5.1)$$

onde n_j representa o número de átomos do tipo j na primeira esfera de coordenação, e δ_j representa o parâmetro de ajuste que mede a tendência de um determinado átomo se ligar covalentemente aos iões de Eu^{3+} . Apesar da expressão 5.1 não ter aplicação directa neste trabalho pode explicar o comportamento das duas transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ com o vácuo do material Eu-AV-20. O desvio da transição do ambiente Eu2, com a desidratação, para o azul reduz a diferença de energia ΔE , que pela expressão 5.1 é justificável pela redução do número de coordenação deste ambiente (perda da molécula de água ligante). Por outro lado o desvio para o vermelho da transição do ambiente Eu1 (maior ΔE) justifica-se por um aumento do carácter covalente das ligações Eu1–O (aumento de δ_j), devido a uma redução no seu comprimento médio, resultante da contracção da célula unitária, como documentado pelos estudos de raios-X.

A figura 5.15 compara os espectros de excitação dos materiais Eu-AV-20 com Eu/Tb-AV-20 e Tb-AV-20 com Tb/Gd-AV-20, detectando, respectivamente, as transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ (611 nm) do Eu^{3+} e $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ (541 nm) do Tb^{3+} . O espectro de Eu/Tb-AV-20 exhibe os níveis $^5\text{D}_{4,0}$ e $^5\text{G}_{6,3}$ do Tb^{3+} , para além dos níveis do Eu^{3+} , enquanto que o espectro de Tb/Gd-AV-20 apresenta os níveis $^6\text{P}_{7/2,5/2}$ and $^6\text{I}_{9/2,11/2}$ do Gd^{3+} , para além dos níveis do Tb^{3+} . Estes resultados evidenciam a ocorrência de transferência de energia do Tb^{3+} para Eu^{3+} (Eu/Tb-AV-20) e do Gd^{3+} para Tb^{3+} (Tb/Gd-AV-20).

Nos espectros de Tb-AV-20 e Tb/Gd-AV-20 observa-se ainda uma banda larga entre 250 e 290 nm, atribuída à transição inter-configuracional proibida por spin (Alto Spin) $4f^8 \rightarrow 4f^7 5d^1$ do Tb^{3+} [29,30]. O desdobramento desta banda é devido ao efeito do campo cristalino sobre os níveis de energia do Tb^{3+} . Este tipo de bandas proibidas por spin pode ser observado para os lantanídeos (pesados) com mais de 7 electrões $4f$ a energias inferiores às transições fd permitidas por spin [29,30].

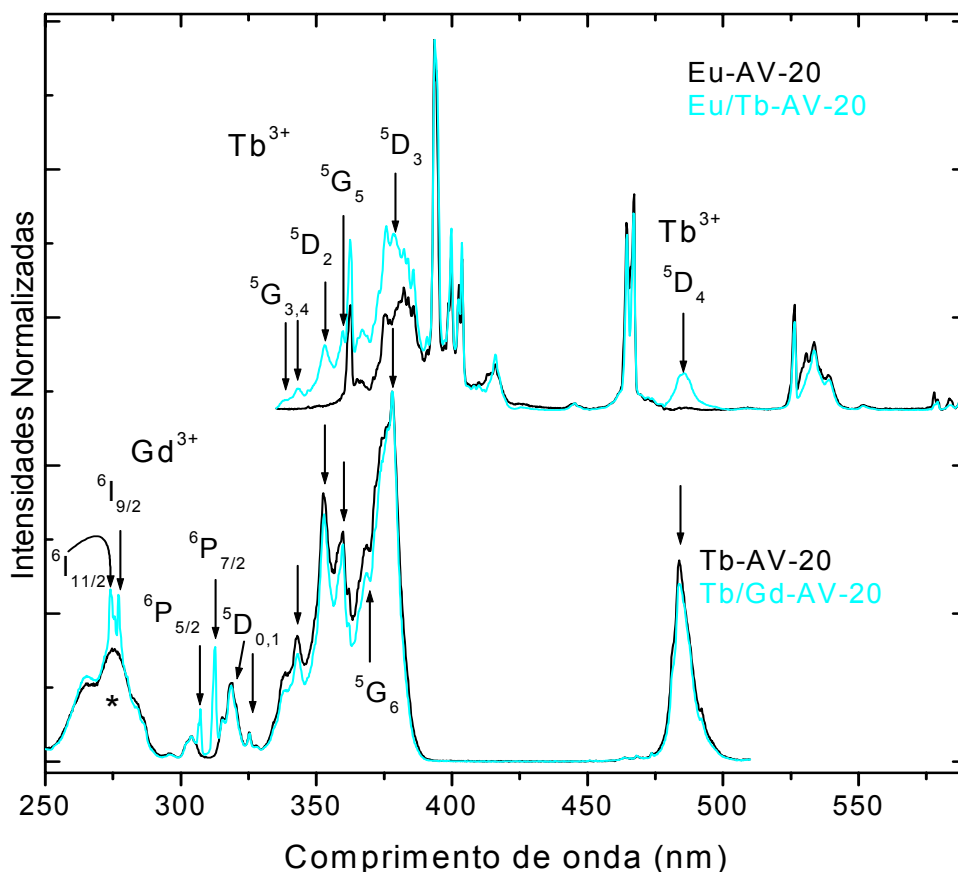


Figura 5.15 – Espectros de excitação de Eu-AV-20 e Eu/Tb-AV-20, Tb-AV-20 e Tb/Gd-AV-20, à temperatura ambiente, com detecção na transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ (611 nm) do Eu^{3+} e na transição $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ (541 nm) do Tb^{3+} , respectivamente. As setas indicam os níveis $^5D_{4,0}$, $^5G_{6,3}$ do Tb^{3+} e os níveis $^6P_{7/2,5/2}$, $^6I_{9/2,11/2}$ do Gd^{3+} . O asterisco nos espectros de Tb-AV-20 e Tb/Gd-AV-20 indica a transição inter-configuracional proibida por spin $4f^8 \rightarrow 4f^7 5d^1$ do Tb^{3+} .

Os espectros de emissão à temperatura ambiente dos materiais Eu/Tb-AV-20 e Tb/Gd-AV-20 com excitação, respectivamente, nos níveis do Tb^{3+} (378 nm) e do Gd^{3+} (313 nm) são apresentados na figura 5.16. Os espectros apresentam as linhas de emissão típicas do Eu^{3+} e do Tb^{3+} nos materiais Eu-AV-20 (figura 5.14) e Tb-AV-20 (figura 5.16). A elevada eficiência da transferência de energia do Tb^{3+} para o Eu^{3+} é demonstrada pela quase completa ausência das linhas de emissão do Tb^{3+} para a amostra Eu/Tb-AV-20, usando como excitação os estados excitados, $^5D_{4,3}$ (485 e 378 nm, respectivamente), desse íon (figura 5.16). A excitação do Eu/Tb-AV-20 noutros níveis do Tb^{3+} (485 nm, 5D_4), que não se sobrepõem com estados do Eu^{3+} resulta em espectros de emissão similares ao apresentado. Além disso, a excitação nos níveis, não sobrepostos, do Eu^{3+} para

Eu/Tb-AV-20 e Tb^{3+} para Tb/Gd-AV-20 também não origina alterações nos respectivos espectros de emissão. Desta forma, os espectros de emissão das amostras mistas de Eu/Tb-AV-20 e Tb/Gd-AV-20 comprovam a transferência de energia, já mencionada, entre os diferentes íons lantanídeo incorporados na estrutura dos materiais AV-20.

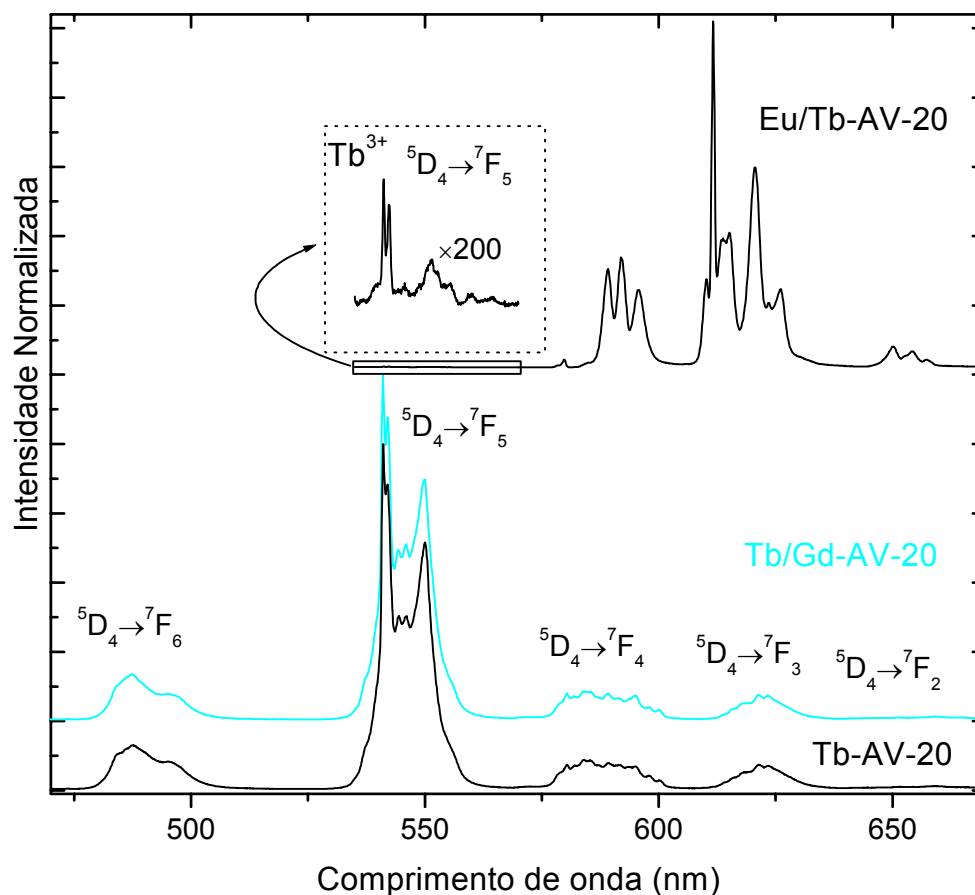


Figura 5.16 – Espectro de emissão à temperatura ambiente dos materiais Eu/Tb-AV-20, Tb/Gd-AV-20 e Tb-AV-20 com excitação a 378 (nível 5D_3 do Tb^{3+}), a 313 (nível $^5P_{7/2}$ do Gd^{3+}) e 378 nm, respectivamente. A inserção mostra uma expansão vertical da transição $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ do Tb^{3+} .

A ocorrência da eficiente transferência de energia indica claramente que os dois tipos de lantanídeos incorporados se encontram espacialmente muito próximos na estrutura cristalina do material. Uma vez que não se observam diferenças no espectro de emissão quando se utiliza a excitação nos níveis do lantanídeo ‘dador’ e do lantanídeo ‘aceitador’ (em especial para Eu/Tb-AV-20), pode-se concluir que a distribuição dos lantanídeos nos cristais é perfeitamente homogênea, ou seja não existem domínios do cristal especialmente ricos num dado lantanídeo. A transferência de energia entre os íons Tb^{3+} e Eu^{3+} no material Eu/Tb-AV-20 é muito mais significativa do que a observada no material Eu/Tb-AV-9

(Capítulo 4), facto que é visualizável pelo desaparecimento, quase completa, da emissão do Tb^{3+} (figura 5.16). Nos materiais AV-20 a distância mínima entre iões Ln^{3+} adjacente é 3.65 Å o que permite, provavelmente, uma transferência de energia por troca directa entre os iões lantanídeo em oposição à transferência de natureza multipolar que ocorre no material Eu/Tb-AV-9.

Na figura 5.17 apresenta-se um esquema dos níveis de energia dos lantanídeos envolvidos nas transferências de energia observadas entre os pares de lantanídeos Eu/Tb e Tb/Gd, ilustrando-se o mecanismo provável dessa transferência. Em trabalho futuro é provável que seja possível preparar amostras mistas de Eu/Tb/Gd com transferência de energia do Gd^{3+} para o Tb^{3+} e deste para Eu^{3+} .

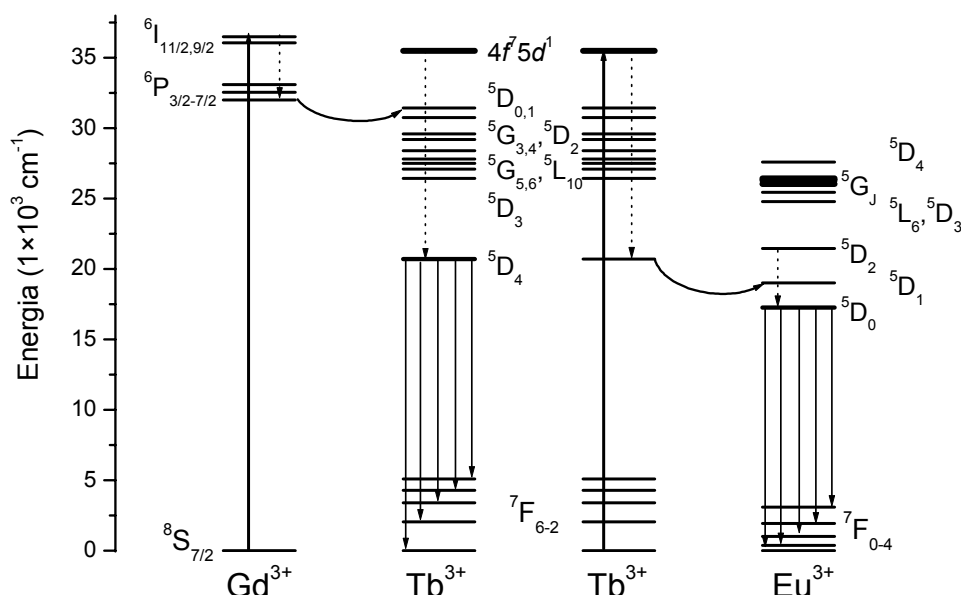


Figura 5.17 – Diagrama com níveis de energia representando de forma esquemática as transferências de energias observadas nos materiais Tb/Gd-AV-20 e Eu/Tb-AV-20.

A figura 5.18 apresenta o logaritmo da intensidade das curvas de decaimento à temperatura ambiente para o estado 5D_0 (excitação a 394 nm; detecção a 611 nm) nas amostras contendo Eu^{3+} (Eu-AV-20 e Eu/Tb-AV-20) e para o estado 5D_4 (excitação a 378 nm; detecção a 541 nm) nas amostras contendo Tb^{3+} (Tb-AV-20 e Tb/Gd-AV-20). Todas as curvas de decaimento são perfeitamente ajustáveis por funções mono-exponenciais. Depreende-se, assim, que os dois sítios distintos de lantanídeo na estrutura do AV-20 apresentam tempos de vida da emissão similares, não distinguíveis com as condições experimentais usadas.

Como é observável na figura 5.18, os tempos de vida do Eu^{3+} e Tb^{3+} são superiores para as amostras mistas. O tempo de vida do Eu^{3+} aumenta de 1.66 ± 0.02 (Eu-AV-20) para 2.26 ± 0.01 ms (Eu/Tb-AV-20), enquanto que o do Tb^{3+} passa de 2.26 ± 0.02 (Tb-AV-20) para 3.20 ± 0.03 ms (Tb/Gd-AV-20). A variação no comprimento de onda de excitação (por exemplo para os níveis do térbio na amostra Eu/Tb-AV-20) ou de detecção (por exemplo para as duas linhas da transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ de Eu-AV-20) resulta, para todas as amostras, em tempos de vida análogos aos descritos. Este facto confirma que os tempos de vida do dois sítios não são distinguíveis e indica que o aumento dos tempos de vida nas amostras mistas é, essencialmente, devido à diminuição da concentração do lantanídeo emissor com subsequente aumento nas suas distâncias inter-atómicas médias e diminuição dos processos de relaxação não radiativos devido à interacção inter-atómica entre os iões.

Espectros de emissão resolvidos no tempo de Eu-AV-20, com diferentes tempos de atraso, confirmam que os tempos de vida dos dois sítios de lantanídeo são idênticos. Não foram detectadas diferenças nas intensidades relativas das duas transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ e das restantes transições, $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_{1,2}$, quando o intervalo de atraso aumentou de 0.08 para 4.00 ms. Uma explicação provável para a detecção de um único tempo de vida para os dois ambientes de Eu^{3+} é a transferência de energia por troca directa permitir uma ressonância entre iões lantanídeo adjacentes que poderá resultar numa relaxação corporativa dos dois ambientes.

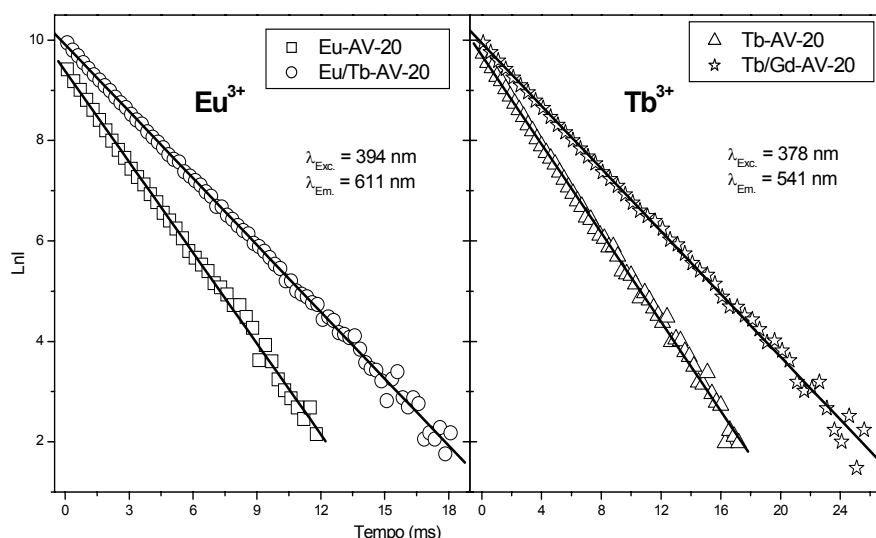


Figura 5.18 – Logaritmo da intensidade das curvas de decaimento do estado $^5\text{D}_0$ (Eu^{3+}) e $^5\text{D}_4$ (Tb^{3+}) registadas à temperatura ambiente. As linhas sólidas representam o melhor ajuste linear aos dados experimentais considerando um decaimento exponencial simples ($r^2 > 0.99$).

Para finalizar, apresenta-se na figura 5.19a o espectro de absorção à temperatura ambiente do material Nd-AV-20. As bandas finas observadas são atribuídas a transições intra- $4f^3$ entre o estado fundamental $^4I_{9/2}$ do Nd^{3+} e os níveis excitados $^4D_{1/2,5/2,3/2}$, $^2P_{1/2}$, $^4G_{11/2,9/2,5/2}$, $^2G_{9/2,7/2}$, $^2K_{13/2}$, $^2H_{11/2,9/2}$, $^4S_{3/2}$, e $^4F_{9/2,5/2}$. A figura 5.19b mostra o espectro de emissão no infravermelho do material Nd-AV-20 à temperatura ambiente com excitação a 514.5 nm. As linhas de emissão são atribuídas às transições intra $4f^3$ entre o nível $^4F_{3/2}$ e os níveis $^4I_{9/2,11/2,13/2}$ do multiplete fundamental do Nd^{3+} .

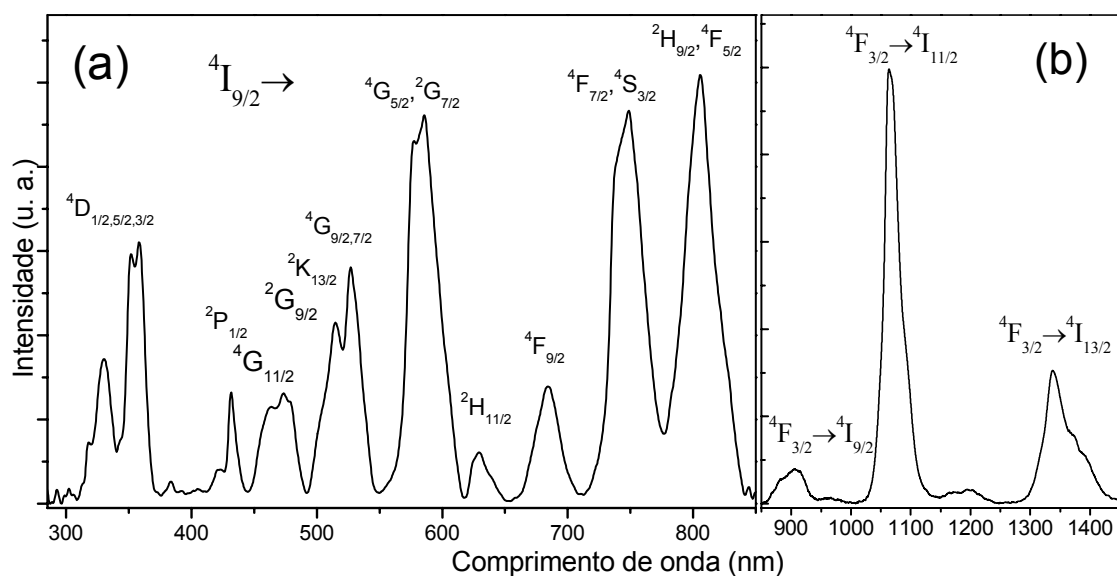


Figura 5.19 – (a) Espectro de absorção à temperatura ambiente do material Nd-AV-20. (b) Espectro de emissão no infravermelho à temperatura ambiente do Nd-AV-20 com excitação a 514.5 nm.

5.5 – Conclusões

Foi obtido um novo sistema de silicatos de lantanídeos microporosos, materiais Ln-AV-20 (Ln=Eu, Ce, Nd, Sm, Gd, Tb), com estrutura semelhante à dos minerais tobermorite (em especial com a tobermorite 11 Å). Ao contrário do que era previsível, a estrutura apresenta dois ambientes diferentes para o lantanídeo, um dos quais é devido à ocupação parcial das posições do Na^+ nas camadas poliédricas.

Os materiais Ln-AV-20 exibem interessantes propriedades ópticas, como a emissão no visível, de vermelho (Eu-AV-20) ou verde (Tb-AV-20), e no infravermelho (Nd-AV-20) associada aos lantanídeos presentes na estrutura. As propriedades de

luminescência destes materiais podem ser ajustadas pela introdução de um segundo lantanídeo. Neste caso é observável uma eficiente transferência de energia entre lantanídeos, justificável pela sua proximidade nas camadas poliédricas que permite a existência de um mecanismo de troca directa de energia entre iões lantanídeo compatíveis. Os estudos de difracção de raios-X, as análises químicas de EDS e, em particular, os resultados de fotoluminescência mostram que nas amostras com dois lantanídeos estes se encontram inseridos, de forma homogénea, num dado cristal.

Futuramente será interessante preparar amostras com diferentes teores em dois lantanídeos distintos, podendo-se também inserir três ou mais lantanídeos, por exemplo Gd^{3+} , Tb^{3+} e Eu^{3+} . À semelhança do que acontece com as tobermorites, em particular as substituídas com Al^{3+} e Na^{+} , podem também ser exploradas as potenciais propriedades de permuta iónica destes materiais na remoção de metais pesados de águas.

5.6 – Bibliografia

- [1] A. Ferreira, D. Ananias, L. D. Carlos, C. M. Morais, J. Rocha, J. Am. Chem. Soc. **125**, 14573 (2003).
- [2] S. Merlino, E. Bonaccorsi, T. Armbruster, Eur. J. Mineral. **13**, 577 (2001).
- [3] J. D. C. McConnell, Mineral. Mag. **30**, 293 (1954).
- [4] H. D. Megaw, C. H. Kelsey, Nature **177**, 390 (1956).
- [5] S. A. Hamid, Z. Kristalogr. **154**, 189 (1981).
- [6] S. Komarneni, D. M. Roy, Science **221**, 647 (1983).
- [7] O. P. Shrivastava, R. Shrivastava, Bull. Mater. Sci. **23**, 515 (2000).
- [8] R. Siauciunas, V. Janickis, D. Palubinskaite, R. Ivanauskas, Ceram.-Silik. **48**, 76 (2004).
- [9] M. Miyake, S. Komarneni, R. Roy, Mater. Res. Bull. **24**, 311 (1989).
- [10] M. Miyake, S. Niiya, M. Matsuda, J. Mater. Res. **15**, 850 (2000).
- [11] C. Dong, J Appl. Cryst. **32**, 838 (1999).
- [12] P. E. Werner, L. Eriksson, M. Westdahl, J. Appl. Cryst. **18**, 367 (1985).
- [13] A. Boultif, D. Louër, J. Appl. Crystallogr. **21**, 987 (1991).
- [14] J. Laugier, B. Bochu, Programme d'affinement des paramètres de maille à partir d'un diagramme de poudre, Développé au Laboratoire des Matériaux et du Génie Physique, Ecole Nationale Supérieure de Physique de Grenoble (INPG), Domaine Universitaire BP 46, 38402 Saint Martin d'Hères.
- [15] A. Altomare, M. C. Burla, M. Carmalli, B. Carrozzini, G. L. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, A. Moliterni, G. Polidori, R. Rizzi, J. Appl. Cryst. **32**, 339 (1999).
- [16] A. Le Bail, H. Duroy, J. L. Fourquet, Math. Res. Bull. **23**, 447 (1988).
- [17] J. Rodriguez-Carvajal, FULLPROF Program for Rietveld Refinement and Pattern Matching Analysis; Abstracts of the Satellite Meeting on Powder Diffraction of the XVth Congress of the International Union of Crystallography, Toulouse, France, 1990, p. 127.
- [18] G. Engelhardt, D. Michel, High-Resolution Solid-State NMR of Silicates and Zeolites (Wiley, New-York, 1987)
- [19] Y. Su, M. L. Balmer, J. Phys. Chem. B **104**, 8160 (2000).

- [20] P. McMillan, *Am. Miner.* **69**, 622 (1988).
- [21] M. Reedyk, D. A. Crandles, M. Cardona, J. D. Garrett, J. E. Greedan, *Phys. Rev. B* **55**, 1442 (1994).
- [22] H. Assaaoudi, A. Ennaciri, A. Rulmont, *Vib. Spectrosc.* **25**, 81 (2001).
- [23] G. Y. Chao, *Can. Mineral.* **16**, 561 (1978).
- [24] Z. Lin, J. Rocha, P. Ferreira, A. Thursfield, J. R. Agger, M. W. Anderson, *J. Phys. Chem. B* **103**, 957 (1999).
- [25] L. D. Carlos, A. L. L. Videira, *Phys. Rev. B* **49**, 11721 (1994).
- [26] C. K. Jörgensen, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **8**, 143 (1958).
- [27] R. Reisfeld, C. K. Jörgensen, *Lasers and Excited States of Rare Earths* (Springer-Verlag, Berlin (1977)).
- [28] S. T. Frey, W. DeW. Horrocks, Jr., *Inorg. Chim. Acta* **229**, 383 (1995).
- [29] M. Laroche, J. L. Doualan, S. Grard, J. Margerie, R. Monrgé, *J. Opt. Soc. Am. B* **17**, 1291 (2000).
- [30] L. van Pierterson, M. F. Reid, G. W. Burdick, A. Meijerink, *Phys. Rev.* **65**, 45114 (2002).

6 – Silicatos de Lantanídeos Microporosos com Estrutura Semelhante à do Mineral Sazhinite

Índice

6.1 – Introdução	131
6.2 – Síntese.....	132
6.3 – Caracterização estrutural	133
6.4 – Fotoluminescência.....	145
6.5 – Conclusões.....	148
6.6 – Bibliografia.....	150

6.1 – Introdução

Um novo europossilicato de sódio cristalino e microporoso, $\text{Na}_3(\text{EuSi}_6\text{O}_{15}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, foi obtido por síntese hidrotérmica ao se estudar o sistema $\text{SiO}_2\text{--Na}_2\text{O--Eu}_2\text{O}_3$ [1]. A mesma fase foi obtida por substituição do Eu^{3+} por Sm^{3+} , sendo que estes materiais foram designados por AV-21 (*Aveiro microporous material number 21*). O material Eu-AV-21 apresenta propriedades ópticas características do ião Eu^{3+} .

A estrutura cristalina do Eu-AV-21 foi resolvida recorrendo à difracção de raios-X de mono-cristal, e apresenta semelhanças com uma família de materiais microporosos dos quais se destaca o material sazhinite $\text{Na}_2(\text{CeSi}_6\text{O}_{14})(\text{OH}) \cdot n\text{H}_2\text{O}$ [2]. Este é um mineral raro descoberto em 1974 por Eskova e colaboradores no Mont Karnasurt, massiço de Lovozero, península de Kola, cuja estrutura microporosa foi determinada por Shumyatskaya e colaboradores [2]. Os restantes materiais com estruturas relacionadas, $\text{Na}_{4.8}(\text{Ce}_2\text{Si}_{12}\text{O}_{30}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [3], as formas α e β de $\text{K}_3(\text{NdSi}_6\text{O}_{15}) \cdot x(\text{H}_2\text{O})$, ($x=2$ e 0 , respectivamente) [4,5] e $\text{Na}_3(\text{NdSi}_6\text{O}_{15}) \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$ [6], foram sintetizados por via hidrotérmica [7].

Foi ainda isolado um novo material substituindo na síntese de Eu-AV-21 os iões Eu^{3+} por La^{3+} . Este material, aqui designado La-AV-21, e o Eu-AV-21 (Sm-AV-21) apresentam características estruturais semelhantes mas distintas, como demonstrado, nomeadamente, pela difracção de raios-X de pó e RMN MAS de ^{23}Si . A estrutura deste novo material ainda não é conhecida.

6.2 – Síntese

Haile e colaboradores obtiveram os materiais microporosos $\text{Na}_3\text{NdSi}_6\text{O}_{15}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e $\text{K}_3\text{NdSi}_6\text{O}_{15}\cdot x\text{H}_2\text{O}$ recorrendo à síntese hidrotérmica em condições de temperatura e pressão elevadas (temperatura de 500 °C e pressão de *ca.* 825 bar) [8,9]. Por outro lado, a síntese hidrotérmica do material $\text{Na}_{4.8}\text{Ce}_2\text{Si}_{12}\text{O}_{30}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, análogo sintético do mineral sazhinite, foi efectuada em condições suaves (180 °C) [3]. Os materiais Ln-AV-21 (Ln=Eu, Sm, La) aqui apresentados, também foram obtidos por síntese hidrotérmica em condições suaves. Note-se que estes, exceptuando La-AV-21, foram obtidos anteriormente à publicação da síntese de $\text{Na}_{4.8}\text{Ce}_2\text{Si}_{12}\text{O}_{30}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

A figura 6.1 apresenta um esquema simplificado dos passos envolvidos na preparação dos materiais AV-21. Numa síntese típica de Eu-AV-21 uma solução alcalina é obtida a partir da mistura de 2.25 g de solução de silicato de sódio, 3.25 g de água, 0.26 g de NaOH e 0.58 g NaCl. Após perfeita dissolução, adicionam-se, com agitação constante, 0.23 g de $\text{EuCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ previamente dissolvidas em 3.00 g de água. O pH da solução obtida, após diluição de 1 para 100, é *ca.* 11.4. O gel resultante, de composição $1.10\text{Na}_2\text{O}:1.00\text{SiO}_2:0.03\text{Eu}_2\text{O}_3:34\text{H}_2\text{O}$, é colocado num copo de teflon (volume de 13 cm^3), que depois de fechado é inserido dentro de um autoclave, e levado à estufa. A cristalização efectua-se a 230 °C, sobre pressão autogerada, durante um período de 7-11 dias. O produto resultante é filtrado, lavado com água destilada e seco a cerca de 100 °C durante uma noite. As amostras de Sm, e La foram preparadas de forma semelhante substituindo $\text{EuCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ por quantidades equivalentes de $\text{LnCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Ln= Sm, La).

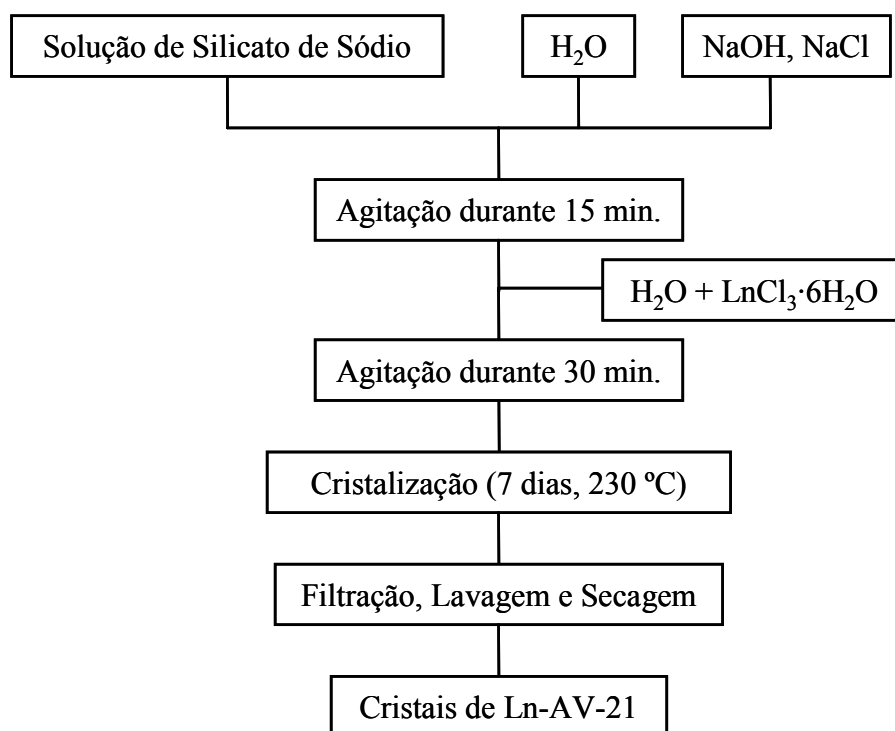


Figura 6.1 – Fluxograma representativo da síntese de Ln-AV-21.

As características dos reagentes utilizados são apresentadas na tabela 6.1.

Tabela 6.1 – Características dos reagentes utilizados.

Reagente	Composição, Grau de pureza	Marca
Solução de silicato de sódio	27% m/m SiO ₂ , 8% m/m Na ₂ O	Aldrich
NaOH	Pro-análise	Merck
NaCl	Pro-análise	Panreac
LnCl ₃ ·6H ₂ O (Ln=Eu, Sm, La)	99.9%	Aldrich

6.3 – Caracterização estrutural

Vários cristais de diferentes amostras de Eu-AV-21, Na₃(EuSi₆O₁₅)·2H₂O foram manualmente seleccionados e montados numa fibra de vidro [10]. Dados cristalográficos foram colectados a 180 K num difractómetro Nonius Kappa CCD com monocromador de

grafite e usando radiação Mo K α ($\lambda=0.7107$ Å), equipado com o sistema de baixa temperatura da Oxford Cryosystems.

O refinamento dos parâmetros de célula e a redução de dados colectados no sistema cristalino ortorrômbico foram intercalados com dificuldades diversas devido a incertezas no ângulo β (90.00(3) °). Um conjunto de dados foi desta feita colectado no sistema cristalino monoclinico e reduzidos no SCALEPACK [11] usando simetria $P2$. A estrutura foi resolvida pelos métodos directos do SHELXS-97 no grupo espacial $P2$ [12] e refinada pelo método dos mínimos quadrados em F^2 usando o SHELXL-97 [13]. Correções para a absorção da radiação foram também aplicadas [14]. Testes cristalográficos para testar a presença de simetria adicional na estrutura foram efectuados recorrendo à rotina ADDSYM do pacote de programas PLATON [15], revelando uma escolha inicial correcta do grupo espacial $P2$. Apesar de todos os átomos terem sido localizados directamente de mapas de diferenças de Fourier, apenas os átomos de Eu e Si foram satisfatoriamente refinados com os parâmetros anisotrópicos. Os restantes átomos encontram-se afectados por desordem de agitação térmica, com uma densidade electrónica bastante difusa em torno dos catiões Na $^+$ e de vários átomos de oxigénio da rede aniónica $[(\text{EuSi}_6\text{O}_{15})]_n^{3n-}$. Esta difusão da densidade electrónica provou ser de difícil resolução e, por isso, todos esses átomos foram refinados com parâmetros independentes de movimento isotrópico. Duas moléculas de água de cristalização também foram localizadas directamente dos mapas de diferenças de Fourier e refinadas com parâmetros isotrópicos (o tratamento anisotrópico origina vectores de intensa magnitude em mais do que uma direcção, sugerindo que estas moléculas encontram-se também afectadas por desordem térmica). Apesar dos átomos de hidrogénio não terem sido directamente localizados, foram incluídos na fórmula empírica do Eu-AV21. O último mapa de diferenças de Fourier mostra o pico correspondente ao excesso de densidade electrónica (4.064 eÅ $^{-3}$) localizado a 0.82 Å do O13 (átomo refinado na posição especial em a (0, y , 0); símbolo de Wyckoff 1a) e o correspondente à maior deficiência de densidade electrónica (-2.155 eÅ $^{-3}$) localizado a 0.96 Å do Eu1 (átomo refinado na posição especial em x ($\frac{1}{2}$, y , $\frac{1}{2}$); símbolo de Wyckoff 1d). O parâmetro de Flack [16] foi refinado a *ca.* 0.47(8) o qual indica, dentro do erro estatístico, uma mistura racémica cristalina. Ciclos posteriores de refinamento usando a lei de *twin* $R = (-1\ 0\ 0, 0\ -1\ 0, 0\ 0\ -1)$, para transformar os índices hkl , e um parâmetro BASF de 0.47, não melhorou a qualidade do modelo, com os factores R finais

($R1 = 0.1027$; $wR1 = 0.2548$; $R2 = 0.1240$; $wR2 = 0.2708$) a ficarem idênticos aos apresentados na tabela 6.2. As dimensões das cavidades foram calculadas por sobreposição rígida de esferas com os raios van der Waals para cada elemento: O, 1.52 Å; Si, 2.1 Å; Eu, 2.5 Å; Na, 2.4 Å (os átomos de hidrogénio foram omitidos em todos os casos, por simplicidade).

Nas tabelas do apêndice IV são apresentados os dados cristalográficos de solução e refinamento para o material Eu-AV-21, assim como as coordenadas atômicas, os comprimentos de ligação e os ângulos de ligação seleccionados.

A homogeneidade e pureza das amostras de Eu-AV-21 obtidas foi confirmada por difracção de raios-X de pós. Os resultados experimentais estão em boa concordância com o difractograma simulado a partir da estrutura obtida nos estudos de difracção de raios-X de mono-cristal (figura 6.2).

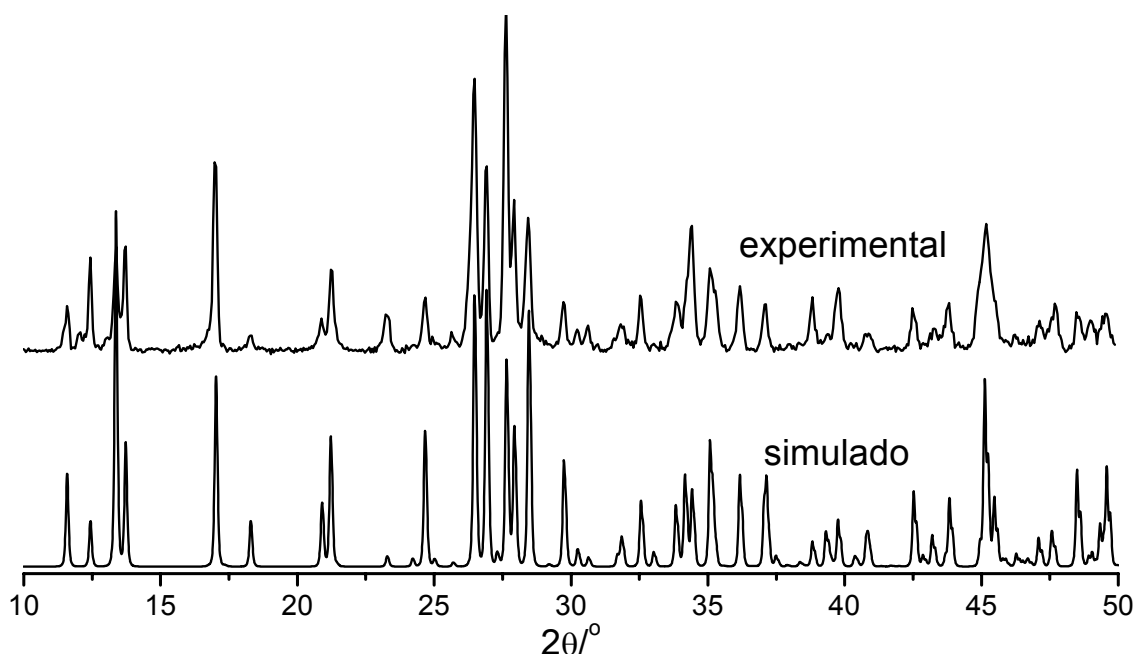


Figura 6.2 – Padrão de raios-X de pós experimental e simulado de Eu-AV-21.

A estrutura do Eu-AV-21 apresenta dois tipos de Eu^{3+} octaédrico (EuO_6) distintos ($\text{Eu1} \cdots \text{Eu2}$ 8.444(2) Å), cada um deles presente em posições especiais localizadas ao longo dois eixos de simetria, coordenados a seis tetraedros SiO_4 diferentes (figura 6.3). A geometria de coordenação dos iões Eu^{3+} consiste em um octaedro muito distorcido: os ângulos O—Eu—O encontram-se na gama 76.6-103.5° e 80.4-99.6° para Eu1 e Eu2, respectivamente (Tabela 6.4), e as ligações longitudinais Eu1—O15 e Eu2—O14 são

bastante longas (2.53 Å) e curtas (2.23 Å) (figura 6.3), quando comparadas com os valores da ligação Eu—O típica encontrados nomeadamente nos materiais Eu-AV-9 e Eu-AV-20 apresentados nos dois capítulos precedentes. Estes ambientes de coordenação do Eu^{3+} pouco comuns são uma consequência directa da distorção da estrutura cristalina.

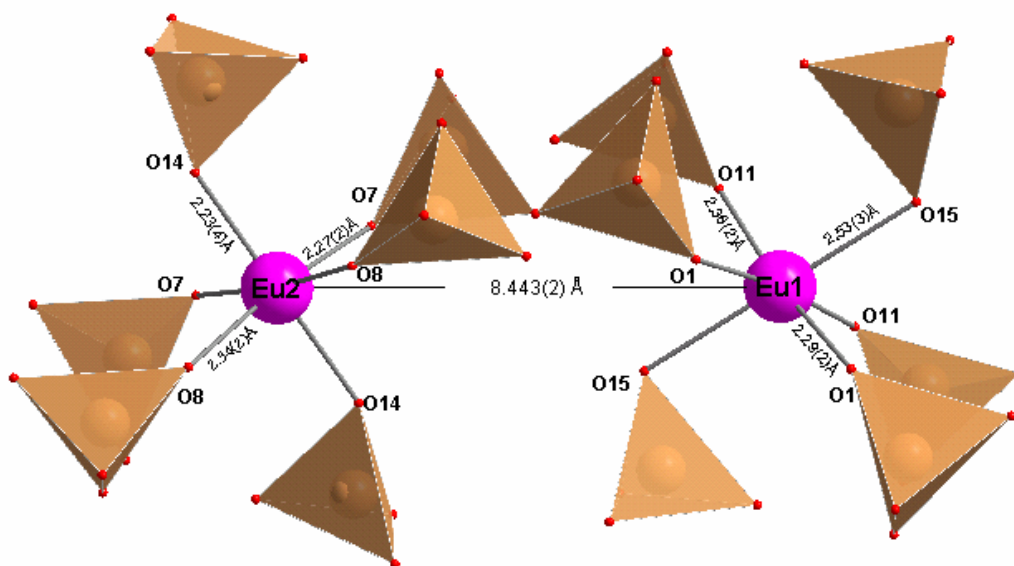


Figura 6.3 – Ambientes de coordenação dos centros metálicos de Eu^{3+} no Eu-AV-21.

As estruturas cristalinas do Eu-AV21, do silicato de cério microporoso $\text{Na}_{4.8}(\text{Ce}_2\text{Si}_{12}\text{O}_{30}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (i) recentemente descrito [3], do mineral sazhinite, $\text{Na}_2(\text{CeSi}_6\text{O}_{14})(\text{OH}) \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (ii) [2], das formas α e β de $\text{K}_3(\text{NdSi}_6\text{O}_{15}) \cdot x(\text{H}_2\text{O})$ (iii, $x=2$ e iv, $x=0$, respectivamente) [4,5] e do silicato de neodímio microporoso $\text{Na}_3(\text{NdSi}_6\text{O}_{15}) \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$ (v) [6] apresentam diversas características semelhantes. Todas as estruturas são formadas por camadas $[\text{Si}_2\text{O}_5]^{2-}_\infty$ ondulantes (no plano yz , para Eu-AV-21; figura 6.4b) nas quais todos os tetraedros SiO_4 partilham três dos átomos de oxigénio dos seus vértices com os tetraedros vizinhos da mesma camada. O átomo de oxigénio do vértice restante, apontando para cima ou para baixo da camada, é partilhado com o octaedro Ln^{3+} . No caso do material $\text{Na}_3(\text{NdSi}_6\text{O}_{15}) \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$, um dos seis tetraedros SiO_4 partilha uma aresta com os iões Nd^{3+} que são heptacoordenados.

Apesar de em todas as estruturas acima descritas as camadas tetraédricas serem formadas pela condensação de bandas adjacentes do tipo *xonotlite* (duplas cadeias apresentando uma sequência de anéis de oito lados e formadas pela ligação de duas cadeias adjacentes do tipo *wollastonite*, isto é, cadeias com uma periodicidade de três tetraedros

SiO₄), a forma como estas se ligam no Eu-AV-21 e em **i** é diferente do que é observado para a sazhinite, **iii** e **iv**. No mineral (e estruturas relacionadas) a ligação das bandas do tipo *xonotlite* ocorre de forma simétrica, levando à formação alternada de anéis de 4 e 6 lados na interface entre duas bandas (figura 6.4a). No Eu-AV-21 apenas são observados anéis de 5 lados na interface devido à forma alternada [ABAB...] como as bandas se ligam (figura 6.4b). A ocorrência alternada dos dois casos anteriores numa sequência [ABBAAB...] é observável para a estrutura **v** que contém alternadamente anéis de 5 ou 4 e 6 lados nas interfaces de ligação das bandas adjacentes (figura 6.4c).

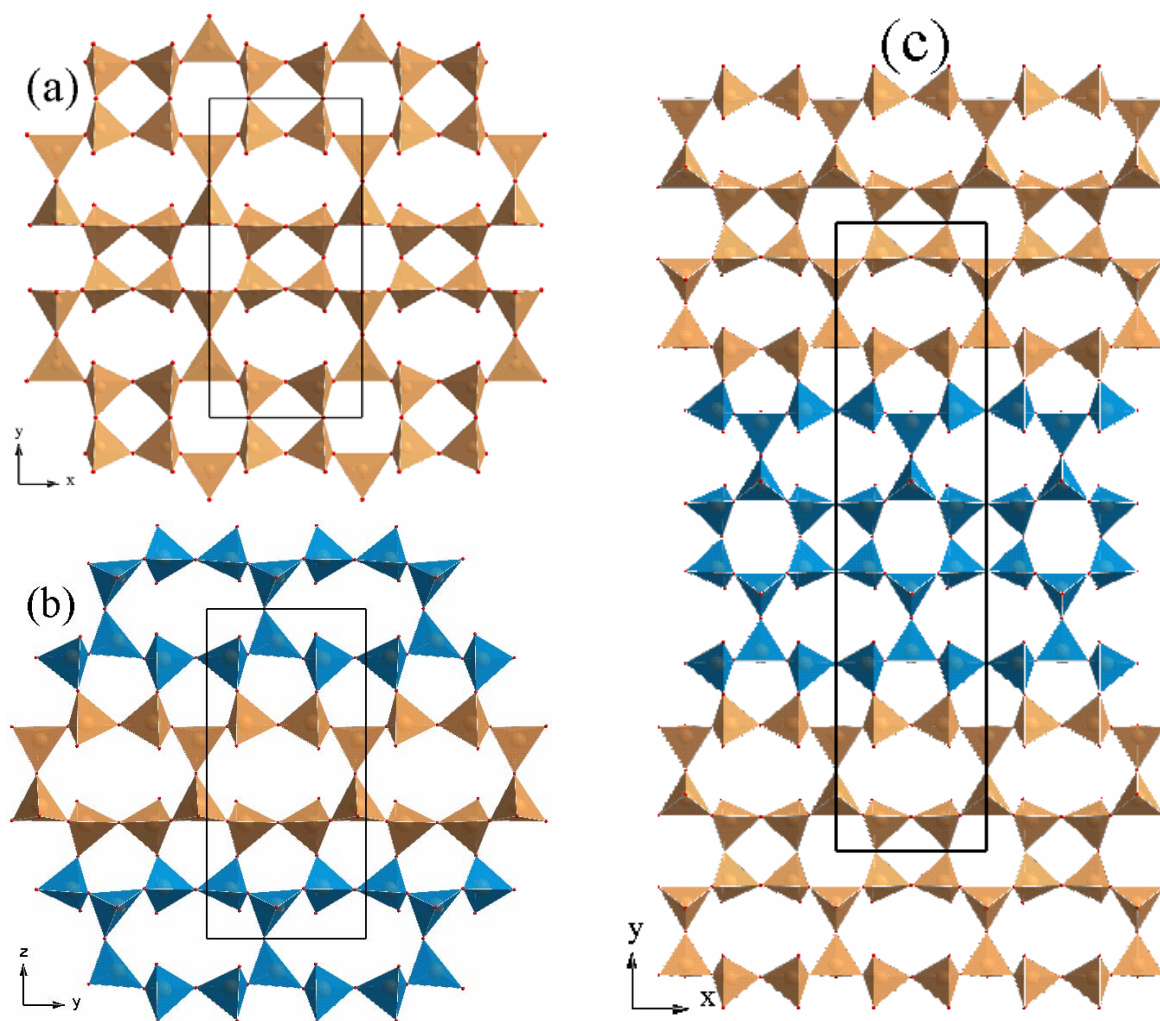


Figura 6.4 – Camadas $[\text{Si}_2\text{O}_5]^{2-}_\infty$ que formam as bandas com anéis de oito lados do tipo *xonotlite* presentes em (a) sazhinite [2] (idênticas às camadas das formas α e β de $\text{K}_3(\text{NdSi}_6\text{O}_{15}) \cdot x(\text{H}_2\text{O})$ [4,5], (b) Eu-AV-21, $\text{Na}_3(\text{EuSi}_6\text{O}_{15}) \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$ (similar às camadas no silicato de cério microporoso $\text{Na}_{4.8}(\text{Ce}_2\text{Si}_{12}\text{O}_{30}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [3] e (c) composto **v**, $\text{Na}_3(\text{NdSi}_6\text{O}_{15}) \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$ [6].

Camadas de $[\text{Si}_2\text{O}_5^{2-}]_\infty$ adjacentes são interligadas por iões de Eu^{3+} , ligando-se a estes pelos átomos de oxigénio terminais dos tetraedros SiO_4 (oxigénios não partilhados com os outros tetraedros da camada siliciosa) formando-se, assim, uma estrutura tridimensional porosa (figura 6.5a). A estrutura da sazhinite apresenta canais ao longo de cada uma das direcções cristalográficas (figura 6.5b). Os canais maiores são formados pela ligação das lombas e covas das camadas ondulantes $[\text{Si}_2\text{O}_5^{2-}]_\infty$, por intermédio dos iões Ce^{3+} , levando à formação de dois tipos diferentes de canais irregulares de 8 lados (secções efectivas de *ca.* $4.2 \times 3.2 \text{ \AA}^2$ e *ca.* $3.0 \times 2.0 \text{ \AA}^2$ para os canais que contêm moléculas de água e iões Na^+ , respectivamente – figura 6.5b) [2]. O mesmo tipo de canais de 8 lados é observado nas estruturas do Eu-AV-21 (ao longo do eixo *x* com secção eficaz de *ca.* $3.0 \times 1.8 \text{ \AA}^2$; figura 5a), **i**, **iii**, **iv** e **v**. No Eu-AV-21, **i** e **v**, a forma alternada de ligação das bandas do tipo *xonotlite* das camadas $[\text{Si}_2\text{O}_5^{2-}]_\infty$ forma canais em apenas duas das direcções cristalográficas (no Eu-AV-21, os canais estão presentes ao longo dos eixos *x* e *y*, figura 6.5b, e na direcção [2, -14, 63]).

Nos canais da rede aniónica $[(\text{EuSi}_6\text{O}_{15})]_n^{3n-}$ do Eu-AV-21 estão localizados três iões de Na^+ e duas moléculas de água por fórmula empírica. Tal como os iões Eu^{3+} , os átomos Na1 e Na2 estão localizados em posições especiais ao longo de dois eixos de simetria (com $\text{Eu1} \cdots \text{Na2}$ a $3.54(2) \text{ \AA}$ e $\text{Eu2} \cdots \text{Na1}$ a $3.56(2) \text{ \AA}$) no interior dos poros definidos pelos anéis de 8 lados das bandas do tipo *xonotlite* (figura 6.5a, imagem intermédia). Por outro lado os átomos Na3 e Na4 estão localizados dentro dos canais de 8 lados paralelamente ao eixo *y* (figura 6.5a, imagem de baixo), também posicionados muito próximo dos canais de cinco lados formados entre duas bandas do tipo *xonotlite* adjacentes (figura 6.5a, imagem intermédia). A esperada coordenação dos poliedros de Na^+ é simultaneamente formada por átomos de oxigénio dos tetraedros SiO_4 vizinhos (distâncias $\text{Na} \cdots \text{O}$ nas gamas de $2.35(3)$ - $2.51(3) \text{ \AA}$, $2.32(3)$ - $2.52(3) \text{ \AA}$ e $2.51(6)$ - $2.85(3) \text{ \AA}$ para Na1, Na2 e Na4, respectivamente; $\text{Na3} \cdots \text{O15}^{\text{i}}$ $2.41(5) \text{ \AA}$; código de simetria: (i) $I+x$, $I+y$, z e pelas duas moléculas de água de cristalização (O17 e O18; detalhes na tabela 6.3). Estas moléculas estão também envolvidas em ligações por pontes de hidrogénio com a rede aniónica $[(\text{EuSi}_6\text{O}_{15})]_n^{3n-}$, doando os átomos de hidrogénio a dois oxigénios do mesmo tetraedro SiO_4 (tabela 6.3).

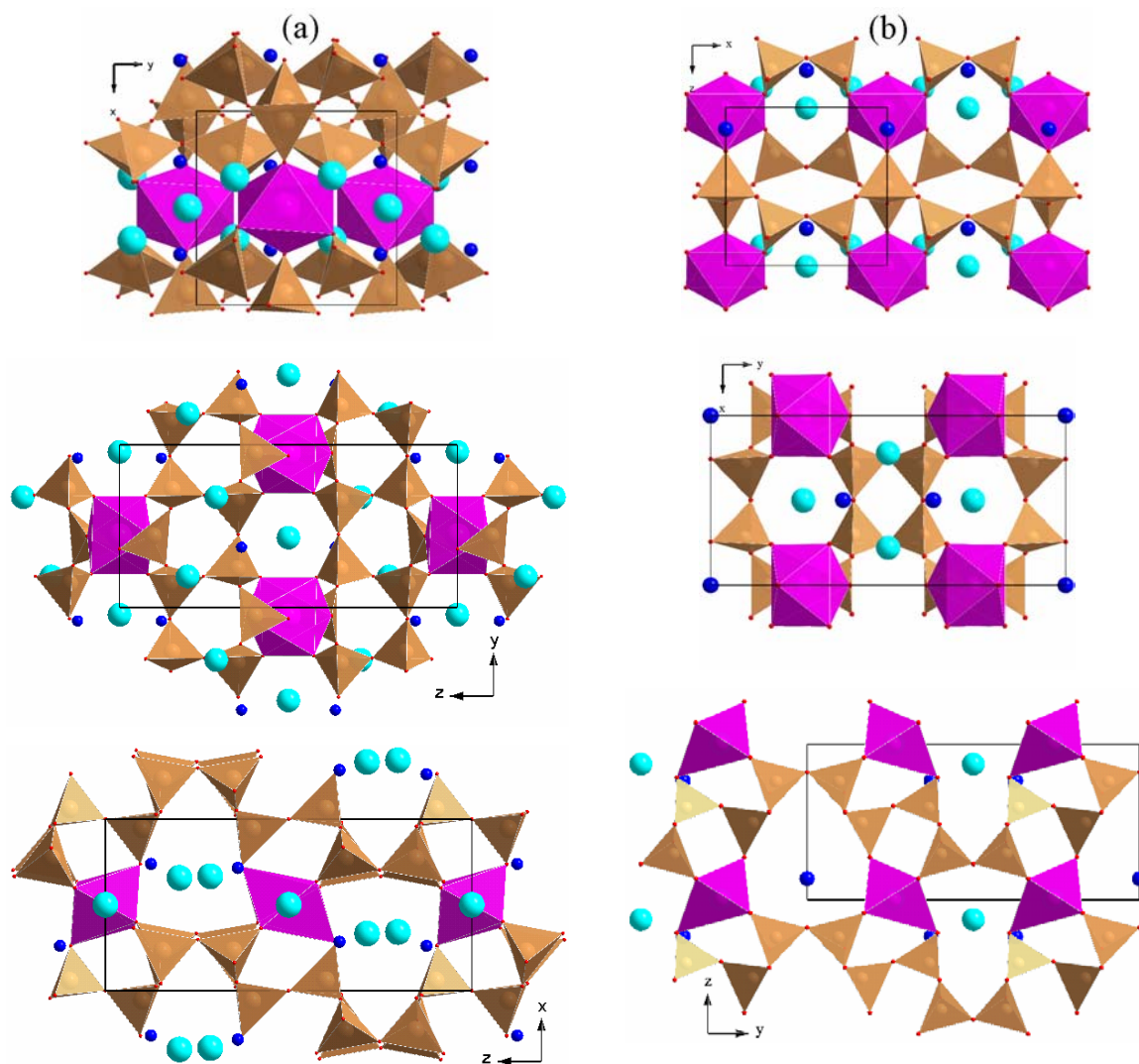


Figura 6.5 – Representação poliédrica de (a) Eu-AV-21 e (b) sazhenite. Poliedros: púrpura (LnO_6), castanho (SiO_4); esferas: azul claro Na^+ , azul (H_2O).

Na figura 6.6 apresentam-se os padrões de raios-X de pós experimentais das amostras de Ln-AV-21 (Ln=Eu, Sm, La). Na mesma figura é também apresentado o difractograma de uma amostra de Eu-AV-21 após ter sido sujeita a tratamento térmico a *ca.* 400 °C. Uma vez que as amostras de Eu- e Sm-AV-21 apresentam o mesmo padrão de raios-X de pós, pode-se afirmar que elas são isoestruturais com a anteriormente descrita. O difractograma colectado após tratamento térmico a 400 °C seguido de re-hidratação ao ar demonstra que a estrutura é estável até essa temperatura.

O material La-AV-21 apresenta um padrão de raios-X de pós semelhante aos das amostras de Eu^{3+} e Sm^{3+} , no entanto é observável um deslocamento ligeiro nas posições

dos picos e o aparecimento de alguns picos adicionais. Assim o material La-AV-21 deverá ter uma estrutura cristalina distinta, da que foi apresentada para o Eu-AV-21 e materiais relacionados devendo, contudo, estar relacionada com a estrutura destes.

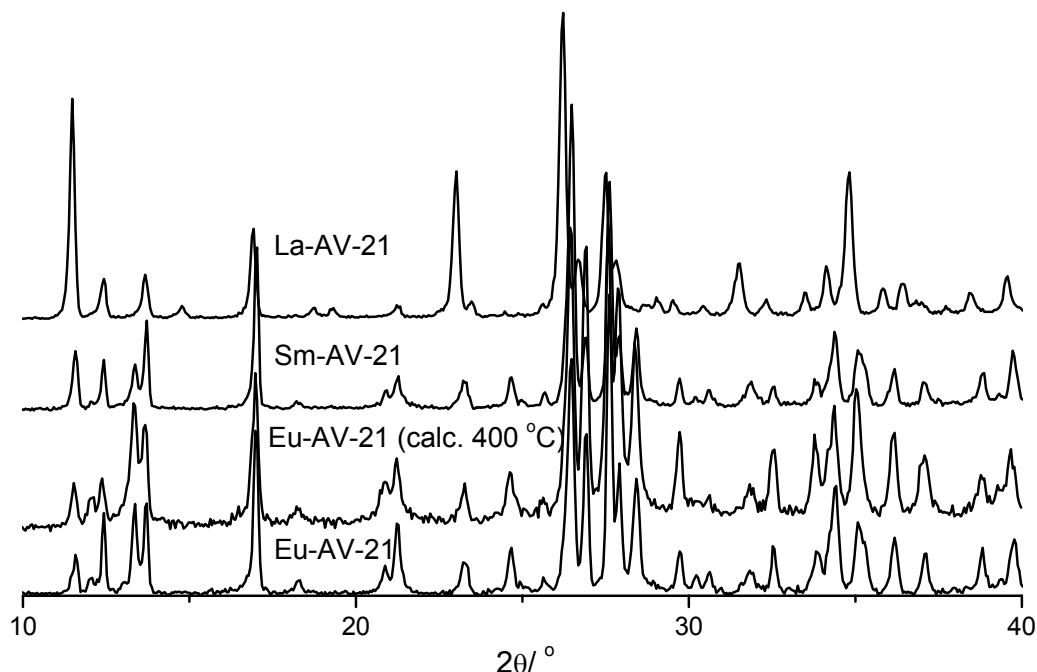


Figura 6.6 – Padrões experimentais de raios-X de pós dos materiais AV-21.

O estudo preliminar de raios-X de pós da amostra de La-AV-21 permitiu obter os parâmetros da sua célula unitária. A indexação dos picos e um refinamento precedido pela extracção dos factores de estrutura usando o método de Le Bail [17] resultou numa célula unitária ortorrômbica com $a=31.004$, $b=7.430$, $c=7.183$ Å ($V=1654.6$ Å³), pertencente ao grupo espacial *Pma2*. A figura 6.7 compara os padrões de raios-X de pós experimental do material La-AV-21 com o padrão simulado obtido após o refinamento efectuado. Os parâmetros da célula unitária determinados para La-AV-21 são comparados na tabela 6.5 com os do Eu-AV-21, sazhinite, e os materiais, **i**, **iii**, **iv** e **v**. Verifica-se que a os parâmetros celulares do La-AV-21 e do material **v** são semelhantes.

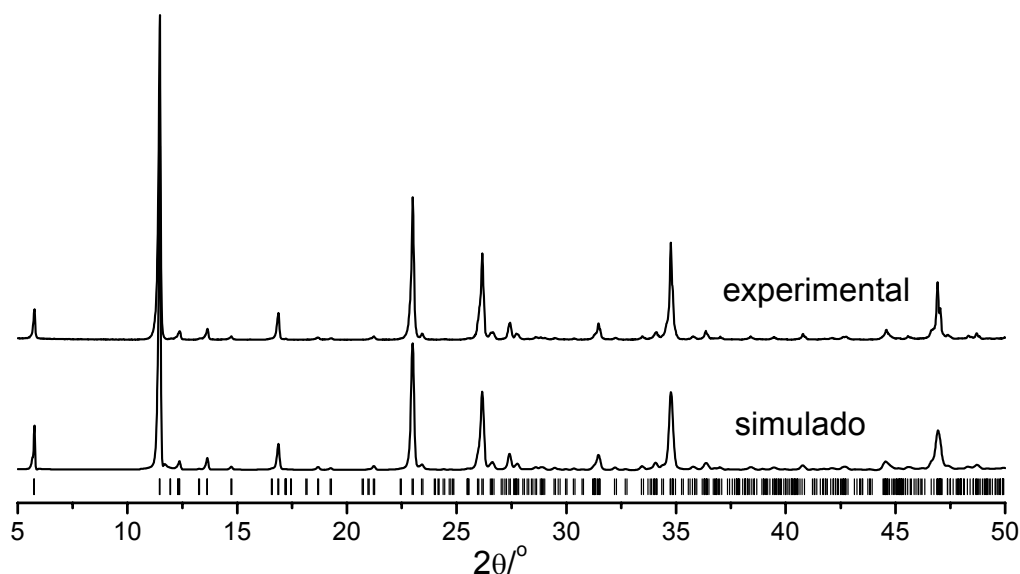


Figura 6.7 – Padrão de raios-X de pós experimental e simulado para La-AV-21.

Tabela 6.2 – Parâmetros das células unitárias para os materiais indicados.

	<i>a</i> (Å)	<i>b</i> (Å)	<i>c</i> (Å)	Grupo espacial	Volume (Å ³)
Eu-AV-21	7.118	7.349	15.26	<i>P2</i> (<i>M</i>)	798.4
La-AV-21	31.004	7.43	7.183	<i>Pma2</i> (<i>O</i>)	1654.6
i) [Na _{4.8} (Ce ₂ Si ₁₂ O ₃₀)·4H ₂ O] _n [3]	7.309	7.135	14.971	<i>P m n a.</i> (<i>O</i>)	780.7
ii) sazhinite [2]	7.5	15.62	7.35	<i>P m m 2</i> (<i>O</i>)	861.05
iii) [K ₃ (NdSi ₆ O ₁₅) 2(H ₂ O)] _n [4]	16.008	15.004	7.279	<i>P b a m</i> (<i>O</i>)	1748.4
iv) [K ₃ (NdSi ₆ O ₁₅)] _n [5]	14.37	15.518	14.265	<i>B b 21 m</i> (<i>O</i>)	3181
v) [Na ₃ (NdSi ₆ O ₁₅) 2(H ₂ O)] _n [6]	7.385	30.831	7.1168	<i>C m m 2</i> (<i>O</i>)	1620.4

A figura 6.8 mostra as imagens de microscopia electrónica de varrimento dos cristais de duas amostras obtidas, Eu- e La-AV-21. As amostras de Eu-AV-21 (e Sm-AV-21) são constituídas por placas microcristalinas com dimensões até *ca.* 0.12×0.05×0.02 mm. Os cristais de La-AV-21 são construídos a partir da sobreposição em camadas de lâminas muito finas com dimensões até 0.3×0.2 mm formando placas extremamente finas.

A análise química elementar por ICP-AES de uma amostra de Eu-AV-21 resultou em relações molares Eu : Na : Si de *ca.* 1 : 3.04 : 6.06, o que está de acordo com os resultados de raios-X. Para uma amostra de La-AV-21 foram obtidos valores similares.

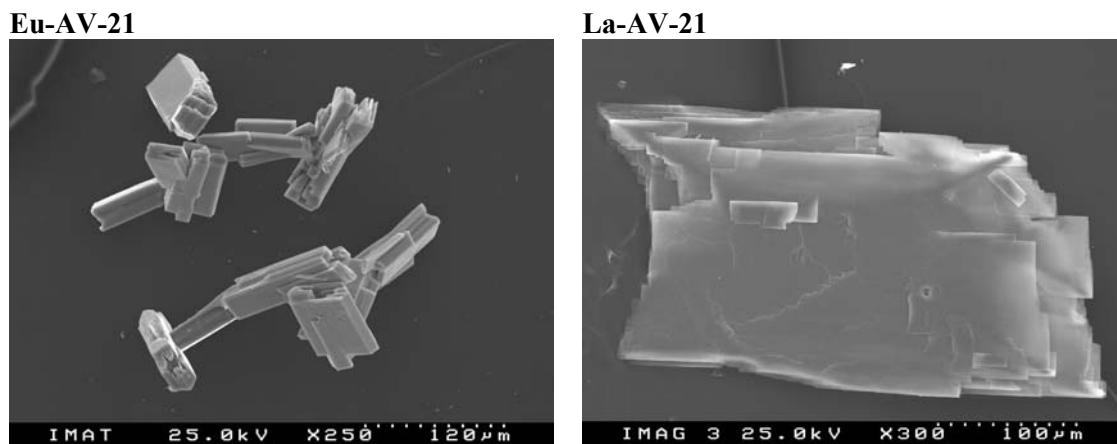


Figura 6.8 - Imagens de microscopia electrónica de varrimento dos cristais de Ln-AV-21.

As curvas termogravimétricas, realizadas ao ar, do Eu-AV-21 são apresentadas na figura 6.9. A desidratação do Eu-AV-21 ocorre até *ca.* 500 °C, com uma perda total de massa de *ca.* 7.0 %, correspondente a 2.6 moléculas de água por fórmula unitária. Como mostra a figura, a perda de água é reversível para tratamentos térmicos até 400 °C. A perda de água para o material Sm-AV-21 (6.9 %) é semelhante. A perda total de massa para o material La-AV-21 (6.8 %) corresponde ao mesmo número de moléculas de água (2.5), se considerarmos uma fórmula empírica semelhante ($\text{Na}_3\text{LaSi}_6\text{O}_{15} \cdot x\text{H}_2\text{O}$). No entanto, a queda abrupta de massa entre 140 e 160 °C mostra que a sua estrutura de poros é obrigatoriamente diferente (figura 6.9). Esta queda indica que os canais nesta estrutura terão uma secção eficaz maior ou se encontram mais desimpedidos.

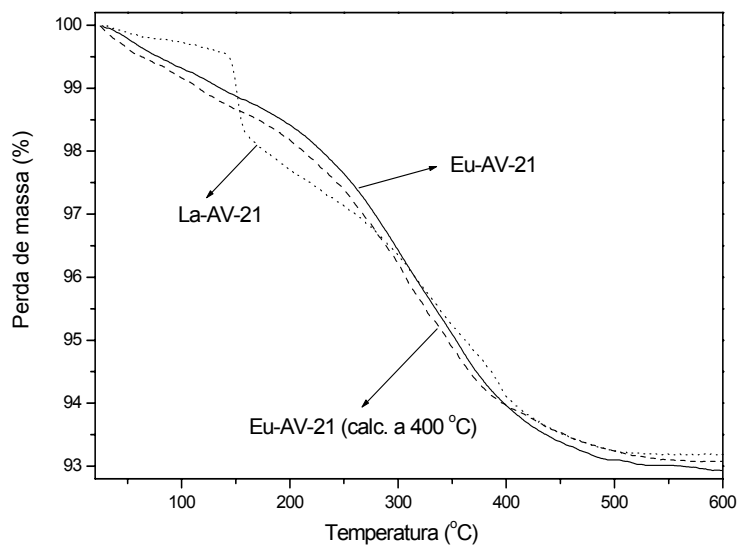


Figura 6.9 – Análise termogravimétrica ao ar de Eu-AV-20 tal como preparado e após calcinação a 400 °C seguida de re-hidratação e de La-AV-21 tal como preparado.

Devido ao paramagnetismo dos iões Eu^{3+} , o espectro de RMN MAS de ^{29}Si de Eu-AV-21 apresenta picos mal resolvidos (muito largos) e com enormes desvios. O espectro de RMN MAS de ^{29}Si de Sm-AV-21 é apresentado na figura 6.10 e, tal como ilustrado, pode ser desconvoluído em seis picos com iguais intensidades relativas (erro de $\pm 10\%$), o que está em acordo com os sítios de Si (número e população relativa) previstos por difracção de raios-X. Considerando os dados estruturais de Eu-AV-21, os seis ambientes de Si são do tipo Q^3 , em que os oxigénios do tetraedro SiO_4 são partilhados por mais três iões Si^{4+} e um ião Eu^{3+} . Alguns dos oxigénios são adicionalmente partilhados por iões Na^+ . Considerando estes dados podemos atribuir o pico a -114.9 ppm, com maior desvio químico, ao ambiente $\text{Si}2[\text{Si}; 2(\text{SiNa}); (\text{Eu}, 2\text{Na})]$, cujos oxigénios ligantes estão sujeitos a uma maior concentração de cargas positivas adicionais (média de três iões Na^+) e por conseguinte terem, em princípio, uma electronegatividade efectiva de grupo superior (figura 6.10). Da mesma forma podemos atribuir os picos a -97.5 e -100.8 ppm aos ambientes $\text{Si}6[3\text{Si}; \text{EuNa}]$ e $\text{Si}4[2\text{Si}; \text{SiNa}; \text{EuNa}]$ nos quais os átomos de oxigénio estão sujeitos apenas à carga adicional, média, de um ião Na^+ (figura 6.10). Por último os ambientes $\text{Si}1$, $\text{Si}3$ e $\text{Si}5[2\text{Si}; \text{SiNa}; \text{EuNa}]$, que apresentam ambientes muito semelhantes com os seus átomos de oxigénio a serem partilhados, adicionalmente, por dois iões Na^+ , podem ser atribuídos aos picos intermédios a -104.5, -106.1 e -107.9 ppm (figura 6.10).

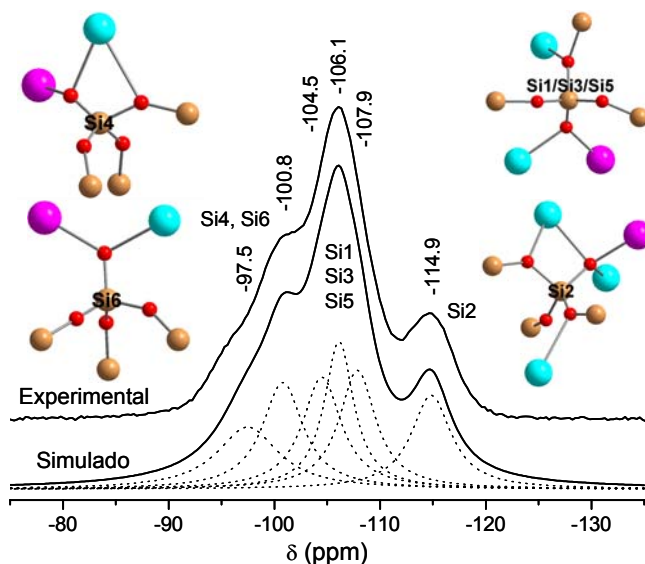


Figura 6.10 – Espectro experimental e simulado de RMN de ^{29}Si MAS do material Sm-AV-21 apresentando os ambientes químicos locais de Si na estrutura dos materiais AV-21. A púrpura Ln^{3+} , azul claro Na^+ , castanho Si^{4+} , vermelho O^{2-} .

Como os iões La^{3+} não são paramagnéticos foi possível obter o espectro de RMN de ^{29}Si MAS do material La-AV-21 com relativa facilidade (figura 6.11), o qual apresenta duas ressonâncias com intensidades relativas de 1:1 (erro de $\pm 5\%$). As ressonâncias observadas a -94.8 e -97.4 ppm, típicas de ambientes $\text{Q}^3 \text{Si}[3\text{Si}, 1\text{M}]$, confirmam a presença de camadas $[\text{Si}_2\text{O}_5]_{\infty}^{2-}$, formadas por um mínimo de dois tetraedros SiO_4 distintos, características da estrutura da sazhinite e materiais relacionados.

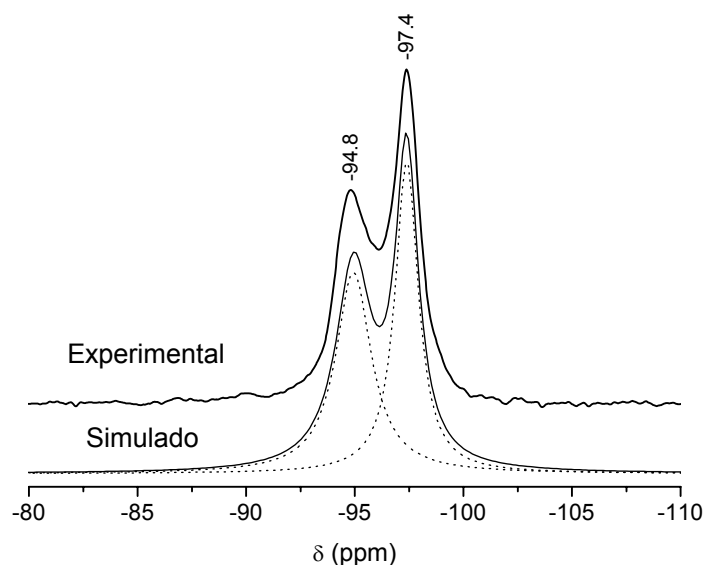


Figura 6.11 – Espectro experimental e simulado de RMN de ^{29}Si MAS do material La-AV-21.

O espectro de RMN de ^{23}Na 3Q MAS do material La-AV-21 (não apresentado) mostra pelo menos quatro ressonâncias na projecção isotrópica F1 (entre 0 e 35 ppm) que é concordante (em particular) com a estrutura de $\text{Na}_3(\text{NdSi}_6\text{O}_{15}) \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$ (4 ambientes de Na^+).

O espectro de Raman do material Eu-AV-21 (figura 6.12) mostra diversas bandas finas entre 100 e 1200 cm^{-1} . As bandas mais intensas localizadas a 1017 e 1104 cm^{-1} podem ser atribuídas a vibrações de elongação linear $\text{Si}-\text{O}-\text{Eu}$. Estas bandas de Raman foram associadas a unidades SiO_4 ligadas a TiO_6 , formando unidades $\text{O}_3\text{Si}-\text{O}-\text{Ti}$ com uma ligação $\text{Si}-\text{O}$ curta e onde a ligação $\text{O}-\text{M}$ pode ser comparada a uma ligação não ligante [18]. As bandas a 263 cm^{-1} podem ser atribuídas às vibrações das ligações entre o sódio e o oxigénio [18]. Comparando com os desvios de Raman observados em silicatos vítreos, as bandas a 423 , 487 e 570 cm^{-1} poderão ser atribuídas a vibrações de elongação

simétrica Si–O–Si e a vibrações de deformação angular das ligações Si–O–Si ou Si–O–Eu [18,19]. A banda a 647 cm^{-1} pode ser atribuída a vibrações de elongação Eu–O dos octaedros EuO_6 por analogia aos titanossilicatos [18]. A banda a 312 cm^{-1} é atribuída a modos de vibração Eu–O [20,21]. Como se observa na figura 6.12 o material La-AV-21 apresenta essencialmente as mesmas bandas de Raman que Eu-AV-21 com pequenos desvios na posição dos máximos, comprovando-se mais uma vez tratar-se de estruturas diferentes mas relacionadas.

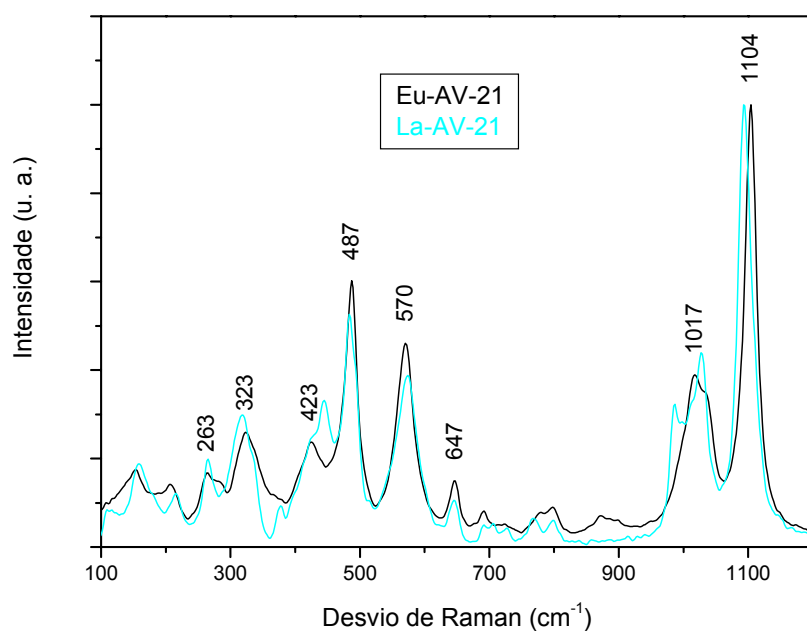


Figura 6.12 – Espectros de Raman dos materiais Eu- e La-AV-21.

6.4 – Fotoluminescência

O espectro de excitação do Eu-AV-21, tal como preparado (hidratado), à temperatura ambiente (figura 6.13) apresenta uma série de linhas finas entre 350 e 600 nm atribuídas às transições $^7F_{0,1} \rightarrow ^5D_{4,0}$, $^5L_{6,7}$, e $^5G_{2-5}$ do Eu^{3+} .

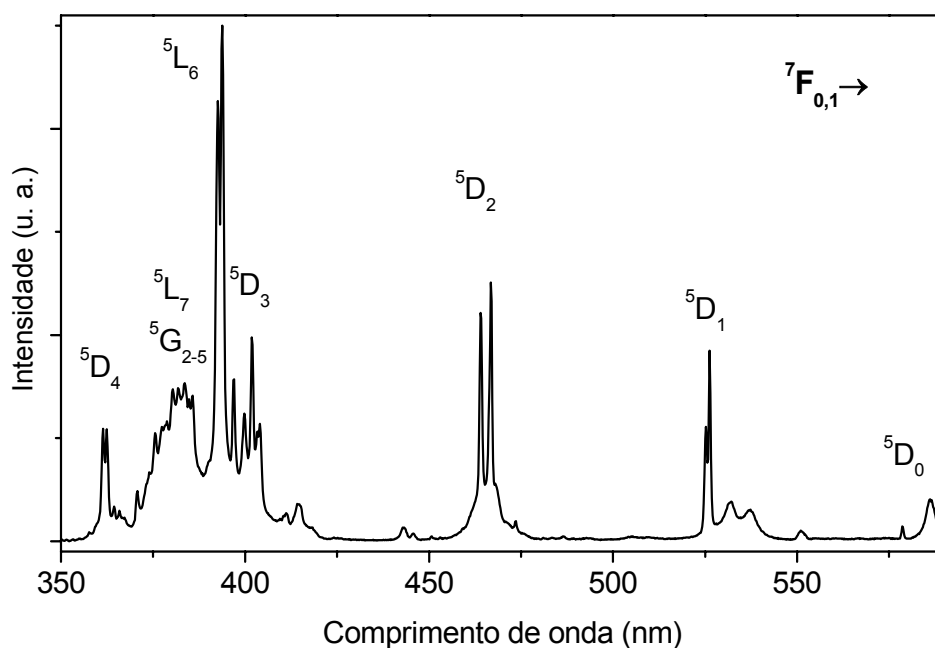


Figura 6.13 – Espectro de excitação do Eu-AV-21 à temperatura ambiente, com detecção na transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ (610.5 nm) do Eu^{3+} .

A figura 6.14 apresenta o espectro de emissão à temperatura ambiente do Eu-AV-21 tal como preparado (hidratado). As linhas de emissão são atribuídas a transições entre o primeiro estado excitado não-degenerado 5D_0 e os primeiros cinco níveis do septeto fundamental $^7F_{0-4}$ do Eu^{3+} . Não se observa emissão de estados excitados de maior energia, tais como 5D_1 , indiciando uma eficiente relaxação não-radiativa entre esses estados e o estado 5D_0 .

A inserção da figura 6.14 compara a região do espectro correspondente à transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ do Eu-AV-21 tal como preparado (hidratado) e do material após desidratação sob vácuo (*ca.* 10^{-3} - 10^{-4} N·m $^{-2}$) durante 50 h. Em ambas as situações a linha espectral representada não é simétrica e a sua desconvolução requer o uso de pelo menos duas componentes. As energias calculadas para estes dois picos, usando funções de Lorentz, são 17270.4 (17271.2) e 17275.4 (17279.7) cm $^{-1}$ para Eu-AV-21 hidratado (desidratado). A presença dos ambientes locais de Eu^{3+} também é sugerida pelo aparecimento de dois picos próximos nas transições $^7F_0 \rightarrow ^5L_6, ^5D_{4,2,1}$ do espectro de excitação (figura 6.13).

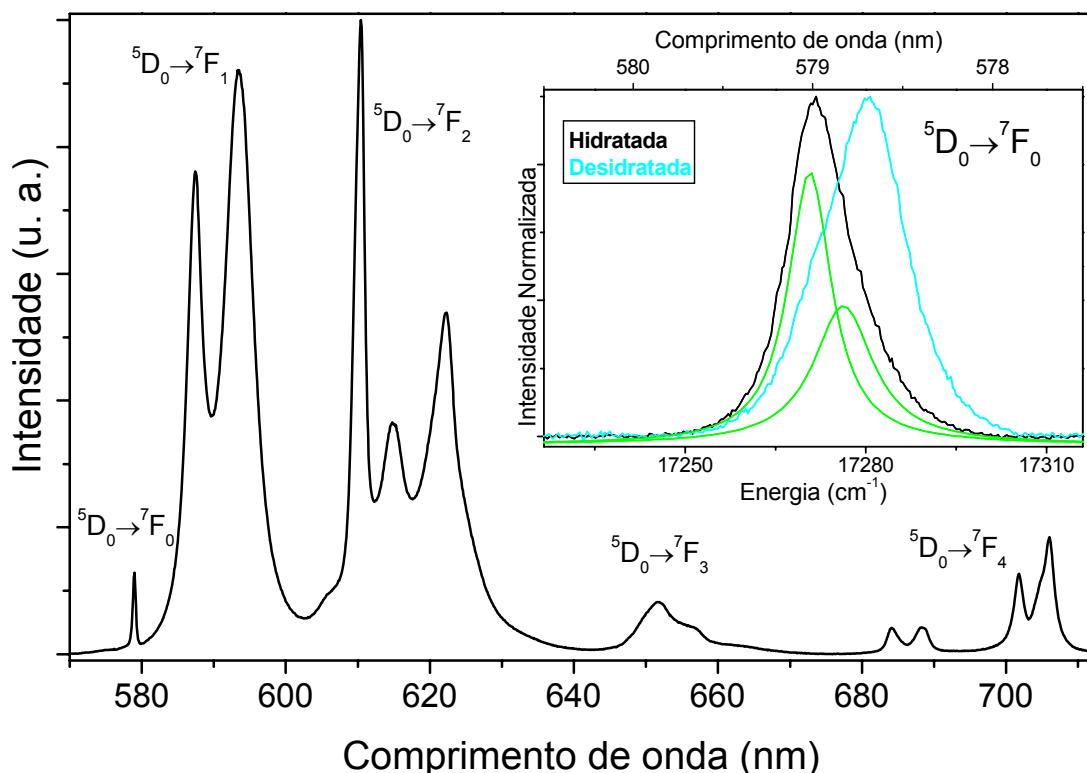


Figura 6.14 – Espectro de emissão à temperatura ambiente de uma amostra de Eu-AV-20 com excitação a 394 nm. Na inserção apresenta-se a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ colectada à pressão ambiente (hidratada) e após estar sujeita a vácuo durante *ca.* 50 horas (desidratada). As linhas a verde claro são os picos simulados para o espectro da amostra hidratada.

As curvas de decaimento do estado 5D_0 do Eu^{3+} com detecção na região da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ são perfeitamente ajustáveis a funções mono-exponenciais resultando em valores do tempo de vida de *ca.* 2.95 (hidratada) e 3.68 ± 0.01 ms (desidratada), respectivamente (figura 6.15b). Depreende-se, assim, que os dois sítios distintos de Eu^{3+} na estrutura do AV-21 apresentam tempos de vida de emissão similares, não distinguíveis nas condições experimentais usadas. Note-se, contudo, que enquanto que os dados de difracção de raios-X para resolução da estrutura foram colectados a 180(2) K, para a amostra hidratada os estudos de luminescência foram efectuados à temperatura ambiente. Também foram efectuados estudos de luminescência a baixa temperatura, mas o equipamento utilizado, obriga à aplicação de alto vácuo sobre a amostra, o que desidrata o Eu-AV-21. Assim os resultados obtidos a baixa temperatura não correspondem, inteiramente ao material estudado por difracção de raios-X de mono-cristal.

A ocorrência das transições, $^5D_0 \rightarrow ^7F_{0,3}$ e a degenerescência em J dos níveis $^7F_{1,2}$, respectivamente três e cinco (figura 6.15) indicam que o grupo de simetria pontual dos íons Eu^{3+} em Eu-AV-21 é consistente com o grupo espacial cristalográfico $P2$ (C_2 na notação de Schoenflies) [22]. Em resumo, os resultados de luminescência estão em concordância com a estrutura determinada para Eu-AV-21.

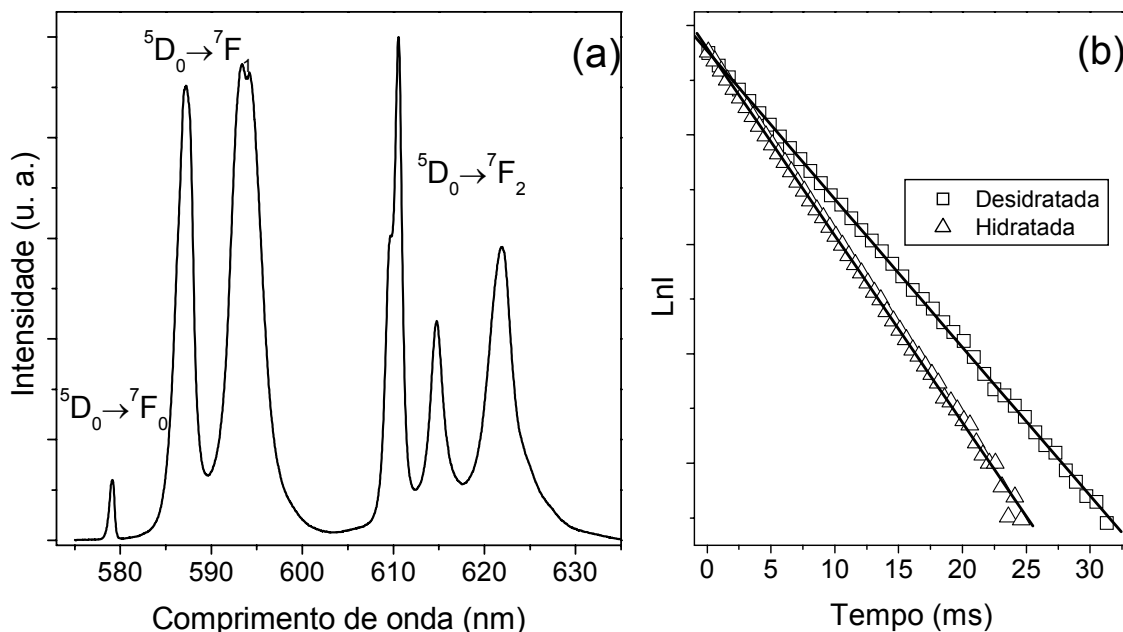


Figura 6.15 – (a) Transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_{0-2}$ do Eu-AV-21 a 10 K, com excitação a 394 nm; (b) Logaritmo da intensidade das curvas de decaimento do estado 5D_0 (Eu^{3+}), para Eu-AV-21 hidratado e desidratado, registadas à temperatura ambiente com excitação a 394 nm e detecção a 592.5 nm (nível 7F_1 do Eu^{3+}). As linhas sólidas representam o melhor ajuste linear aos dados experimentais considerando um decaimento mono-exponencial ($r^2 > 0.99$).

6.5 – Conclusões

Obteve-se um novo europossilicato de sódio microporoso cristalino (Eu-AV-21) cuja estrutura (relacionada com a do mineral sazhinite) foi resolvida recorrendo a estudos de difração de raios-X de mono-cristal. Os estudos complementares de caracterização, em especial o RMN MAS de ^{23}Si (Sm-AV-21) e a luminescência (Eu-AV-21), apoiam a estrutura proposta.

É possível a substituição isomórfica do Eu^{3+} na estrutura de Eu-AV-21 por Sm^{3+} , no entanto a sua substituição por La^{3+} resulta, aparentemente, numa estrutura um pouco diferente.

O material Eu-AV-21 exibe propriedades ópticas interessantes, nomeadamente emissão no visível de luz vermelha, onde se destaca a sensibilidade da sua emissão à desidratação do material, comprovando o grande potencial deste tipo de materiais como sensores.

6.6 – Bibliografia

- [1] J. Rocha , L. D. Carlos, F. A. A. Paz, D. Ananias, J. Klinowski, “Proceedings of the 14th International Zeolite Conference, Editado por. E. van Steen e colaboradores, 3028 (2004).
- [2] N. G. Shumyatskaya, A. A. Voronkov, Y. A. Pyatenko, *Kristallografiya* **25**, 728 (1980).
- [3] H.-K. Jeong, A. Chandrasekaran, M. Tsapatsis, *Chem. Commun.* 2398 (2002).
- [4] S. M. Haile, B. J. Wuensch, *Acta Crystal. Sec. B* **56**, 335 (2000).
- [5] S. M. Haile, B. J. Wuensch, *Acta Crystal. Sec. B* **56**, 349 (2000).
- [6] S.M. Haile, B.J. Wuensch, R.A. Laudise J. Maier, *Acta Cryst. B* **53**, 7 (1997).
- [7] S. M. Haile, B. J. Wuensch, *Am. Mineral.* **82**, 1141 (1997).
- [8] S. M. Haile, B. J. Wuensch, R. A. Laudise, *J. Cryst. Growth* **131**, 373 (1993).
- [9] S. M. Haile, B. J. Wuensch, T. Siegrist, R. A. Laudise, *J. Cryst. Growth* **131**, 352 (1993).
- [10] T. Kottke, D. J. Stalke, *Appl. Crystallogr.* **26**, 615 (1993).
- [11] Z. Otwinowski, W. Minor, *Macromolecular Crystallography Part A*, Vol. 276 (Eds.: C. W. Carter Jr., R. M. Sweet), Academic Press, New York (1997), pp. 307-326.
- [12] G. M. Sheldrick, SHELXS 97, Program for Crystal Structure Solution, University of Göttingen (1997).
- [13] G. M. Sheldrick, SHELXL 97, Program for Crystal Structure Refinement, University of Göttingen (1997).
- [14] R. H. Blessing, *Acta Crystal. Sect. A*, **51**, 33 (1995).
- [15] A. L. Spek, *Acta Crystal. Sect. A* **46**, C34 (1990).
- [16] H. D. Flack, *Acta Crystal. Sect. A* **39**, 876 (1983).
- [17] A. Le Bail, H. Duroy, J. L. Fourquet, *Math. Res. Bull.* **23**, 447 (1988).
- [18] Y. Su, M. L. Balmer, *J. Phys. Chem. B* **104**, 8160 (2000).
- [19] P. McMillan, *Am. Miner.* **69**, 622 (1988).
- [20] M. Reedyk, D. A. Crandles, M. Cardona, J. D. Garrett, J. E. Greedan, *Phys. Rev. B* **55**, 1442 (1994).
- [21] H. Assaaoudi, A. Ennaciri, A. Rulmont, *Vib. Spectrosc.* **25**, 81 (2001).
- [22] L. D. Carlos, A. L. L. Videira, *Phys. Rev. B* **49**, 11721 (1994).

7 – Síntese, Caracterização Estrutural e Estudos de Luminescência do Sistema $\text{Na}_3\text{MSi}_3\text{O}_9$ ($M=\text{Y, Eu, Tb, Er, Tm, Yb}$)

Índice

7.1 – Introdução	151
7.2 – Estrutura do $\text{Na}_3\text{YSi}_3\text{O}_9$	153
7.3 – Síntese dos materiais do tipo $\text{Na}_3\text{MSi}_3\text{O}_9$	154
7.4 – Caracterização estrutural	156
7.4.1 – Difracção de raios-X de pós	156
7.4.2 – Microscopia electrónica de varrimento	158
7.4.3 – Espectroscopia de RMN de ^{29}Si e ^{23}Na	159
7.5 – Luminescência no visível	161
7.5.1 – Emissão de $\text{Na}_3\text{Y}_{1-a}\text{Tm}_a\text{Si}_3\text{O}_9$ no azul	161
7.5.2 – Emissão de $\text{Na}_3\text{Y}_{1-a}\text{Tb}_a\text{Si}_3\text{O}_9$ no verde	164
7.5.3 – Emissão de $\text{Na}_3\text{Y}_{1-a}\text{Eu}_a\text{Si}_3\text{O}_9$ no vermelho	167
7.5.4 – Emissão multicolor de $\text{Na}_3\text{Y}_{1-a}(\text{Tm,Tb,Eu})_a\text{Si}_3\text{O}_9$ –luz branca	169
7.5.5 – Transferência de energia em $\text{Na}_3\text{Tb}_{1-a}\text{Eu}_a\text{Si}_3\text{O}_9$	172
7.5.6 – Medidas de tempo de vida	174
7.6 – Luminescência no infravermelho	178
7.6.1 – Emissão de $\text{Na}_3\text{Y}_{1-a}\text{Tm}_a\text{Si}_3\text{O}_9$ no infravermelho	178
7.6.2 – Emissão de $\text{Na}_3\text{Y}_{1-a}\text{Er}_a\text{Si}_3\text{O}_9$ no infravermelho	180
7.7 – Conclusões	191
7.8 – Bibliografia	193

7.1 – Introdução

Como resultado de uma procura sistemática de silicatos de lantanídeo microporosos obteve-se um novo erbiosilicato de sódio, $\text{Na}_3\text{ErSi}_3\text{O}_9$, emissor de infravermelhos [1]. Uma pesquisa na base de dados PDF (*Powder Diffraction File*) da ICDD (*Internacional*

Centre for Diffraction Data) indicou que este material possui a estrutura de $\text{Na}_3\text{YSi}_3\text{O}_9$, que é um itriometassilicato de sódio descrito por Maksimov e colaboradores em 1980 [2]. A síntese do análogo $\text{Na}_3\text{DySi}_3\text{O}_9$ contendo disprósio foi descrita por Shannon e colaboradores no mesmo ano [3]. $\text{Na}_3\text{YSi}_3\text{O}_9$ e os materiais relacionados $\text{Na}_{3+x}\text{Y}_{1-y}\text{Si}_{3-z}\text{P}_z\text{O}_{9+(x-3y+z)/2}$ ($M = \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}, \text{Lu}$ e Y), foram alvo de estudos exaustivos de condutividade iónica [4,5]. A fotoluminescência de $\text{Na}_3\text{YSi}_3\text{O}_9$ dopado com Eu^{3+} e Bi^{3+} foi também brevemente abordada [6].

Com excepção deste último trabalho, quando se iniciaram os estudos descritos neste capítulo não eram conhecidos quaisquer publicações sobre as propriedades de luminescência deste tipo de materiais. Este facto, aliado à obtenção de uma emissão no infravermelho, estável à temperatura ambiente, para a amostra de érbio, levou-nos a alargar o estudo de silicatos de lantanídeo microporosos a esta estrutura densa. Assim, obtiveram-se amostras do tipo $\text{Na}_3\text{Y}_{1-a}\text{Ln}_a\text{Si}_3\text{O}_9$ ($\text{Ln} = \text{Tm}, \text{Tb}; a = 0-1$) por substituição completa ou parcial de Y^{3+} por, respectivamente, Tm^{3+} ou Tb^{3+} . As amostras contendo Tm^{3+} apresentam emissão no visível (azul) e no infravermelho, enquanto que as amostras com Tb^{3+} têm a particularidade de emitir eficientemente luz visível (verde) quando expostas aos raios-X ($\text{CuK}\alpha$) [7]. Estes dois sistemas em conjunto com o sistema $\text{Na}_3\text{Y}_{1-a}\text{Eu}_a\text{Si}_3\text{O}_9$ ($0 < a < 0.8$), emissor de luz no vermelho, permitem obter separadamente as três cores primárias (azul-verde-vermelho) usadas em todos os dispositivos de imagem, e parcialmente em iluminação convencional (ver em anexo apêndice II). Foram também preparadas amostras do tipo $\text{Na}_3(\text{Y}, \text{Tm}, \text{Tb}, \text{Eu})\text{Si}_3\text{O}_9$ nas quais o Y^{3+} é parcialmente substituído por Tm^{3+} , Tb^{3+} e Eu^{3+} . Nestas amostras os três lantanídeos são opticamente activos, conseguindo-se obter emissão de luz branca resultante da emissão em simultâneo de azul-verde-vermelho (Tm^{3+} - Tb^{3+} - Eu^{3+}). O facto de se detectar uma possível transferência de energia entre os iões Tb^{3+} e Eu^{3+} nas amostras mistas levou a que se preparassem amostras do tipo $\text{Na}_3\text{Tb}_{1-a}\text{Eu}_a\text{Si}_3\text{O}_9$. Verificou-se, desta forma, transferência de energia entre os iões lantanídeos, apesar destes se encontrarem isolados uns dos outros por tetraedros SiO_4 . Para finalizar, e aproveitando esta valência preparou-se uma série de amostras mistas de Yb/Er ($\text{Na}_3\text{Yb}_{1-a}\text{Er}_a\text{Si}_3\text{O}_9$) cuja fotoluminescência do ião Er^{3+} no infravermelho é particularmente eficiente.

Este capítulo começa por descrever a estrutura de $\text{Na}_3\text{YSi}_3\text{O}_9$, a síntese dos análogos obtidos com outros metais terras raras (lantanídeos) e a sua caracterização estrutural, com destaque para os estudos de RMN da amostra de ítrio e da difracção de

raios-X de pós. Em seguida, apresentam-se estudos de luminescência dos materiais emissores de luz visível (amostras contendo Tm^{3+} , Tb^{3+} , Eu^{3+}). Por fim, as propriedades de luminescência dos materiais emissores de infravermelho (amostras contendo Tm^{3+} , Er^{3+}) são também investigadas.

7.2 – Estrutura do $\text{Na}_3\text{YSi}_3\text{O}_9$

A estrutura de $\text{Na}_3\text{YSi}_3\text{O}_9$ consiste numa rede tridimensional formada por unidades tetraédricas SiO_4 e octaédricas YO_6 interligadas pelos oxigénios dos vértices. As características principais desta estrutura cristalina, bastante complexa, são melhor visualizadas a partir da projecção xy (Figura 7.1a). Os octaedros YO_6 encontram-se isolados pelos tetraedros SiO_4 que constituem um tipo raro de radical silício-oxigénio em espiral, infinito numa dimensão: uma meta-cadeia $(\text{Si}_{12}\text{O}_{36})_\infty$ (com período $b = 15.14 \text{ \AA}$) com ligações alternadas dos 12 tetraedros SiO_4 que perfazem apenas metade da espiral. Por isso, são necessárias 24 unidades para perfazer uma espiral completa melhor descrita pela fórmula $(\text{Si}_{24}\text{O}_{72})_\infty$. Nas interligações das cadeias podem-se distinguir grupos tri-orto (Si_3O_{10}) visíveis na figura 7.1a. Os oxigénios terminais dos grupos tri-orto adjacentes ao longo da direcção $[001]$ estão ligados originando um novo tipo de meta-cadeia (Figura 7.1b), que formam por sua vez cilindros infinitos ao longo da direcção $[010]$ (Figura 7.1c). Por simetria, numa célula unitária existem dois pares destas cadeias, dispostas em camadas consecutivas e alternadas na direcção $[001]$ (figura 7.1a). Cadeias consecutivas pertencendo a camadas adjacentes encontram-se deslocadas uma em relação à outra cerca de $x^{+1/2}$ e $y^{-1/4}$ (figuras 7.1b e 7.1c respectivamente) e apresentam os grupos tri-orto com inversão da sua orientação ao longo das respectivas cadeias. Os dois vértices livres de cada um dos tetraedros SiO_4 das cadeias estão ligados a dois octaedros YO_6 . Na estrutura existem quatro octaedros YO_6 cristalograficamente distintos. Dois deles (Y_2 e Y_3) encontram-se ligados a três cadeias tetraédricas, das quais uma pertence à camada seguinte na direcção $[001]$. O octaedro Y_1 partilha equitativamente os seus vértices com duas cadeias de camadas consecutivas. Por último, o octaedro Y_4 partilha cinco dos vértices com uma cadeia e o sexto vértice com a cadeia da camada seguinte. Desta forma os octaedros YO_6 interligam e estabilizam as meta-cadeias $(\text{Si}_{24}\text{O}_{72})_\infty$ tetraédricas, formando a

rede tridimensional da estrutura cristalina. A rede poliédrica constitui um radical aniónico que pode ser escrito de forma geral $[Y^{3+}(Si_3O_9)]^{3-}$. A sua carga é compensada por catiões Na^+ , que se encontram nas pequenas cavidades da estrutura tridimensional.

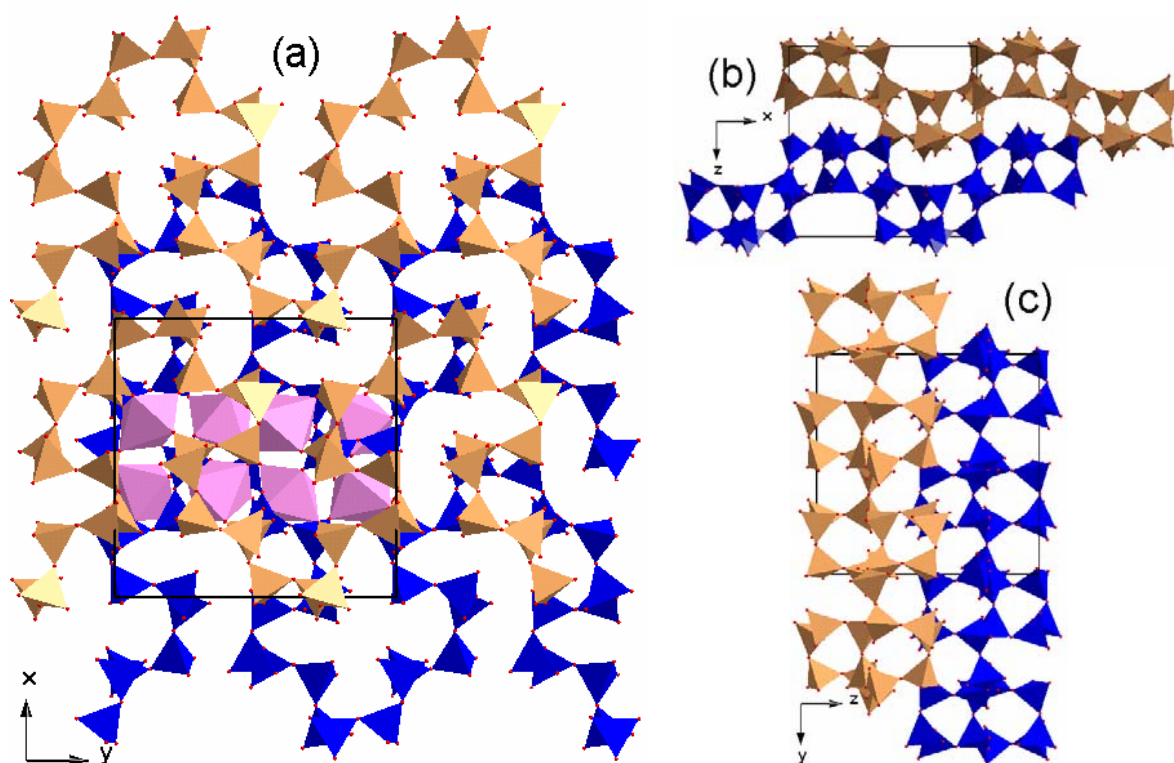


Figura 7.1 – Estrutura do $Na_3MSi_3O_9$: (a) projecção xy mostrando a relação de duas camadas consecutivas das meta-cadeias infinitas $(Si_{24}O_{72})_{\infty}$ e os octaedros MO_6 que interligam as cadeias; (b) meta-cadeia resultantes da ligação dos grupos tri-orto ao longo da direcção $[100]$; (c) cilindros infinitos ao longo da direcção $[010]$ formados pelas cadeias tetraédricas. A roxo representam-se os octaedros MO_6 , a castanho e a azul os tetraedros SiO_4 de diferentes camadas e a vermelho os oxigénios. Os catiões Na^+ foram omitidos para simplificar as figuras.

7.3 – Síntese dos materiais do tipo $Na_3MSi_3O_9$

A síntese por via hidrotérmica de silicatos de sódio contendo terras raras tem sido alvo de intensa investigação [3,8,9]. Em particular, a síntese de $Na_3YSi_3O_9$ ($Na_3DySi_3O_9$) foi realizada em condições de temperatura e pressão relativamente elevadas, nomeadamente 800 °C e 3000 atm (700 °C e 2000 atm) [3], ou 500 °C e 814 atm [9],

conseguindo-se obter cristais de dimensões consideráveis (da ordem de grandeza dos milímetros). No meu trabalho utilizei a síntese hidrotérmica em condições moderadas. Apesar de não ter obtido cristais de dimensões milimétricas, consegui preparar a seguinte série de amostras: $\text{Na}_3\text{Y}_{1-a}\text{Ln}_a\text{Si}_3\text{O}_9$ ($\text{Ln}=\text{Tm, Tb, Er}$; $a=0-1$), $\text{Na}_3\text{Y}_{1-a}\text{Eu}_a\text{Si}_3\text{O}_9$ ($0 < a < 0.8$), $\text{Na}_3\text{Tb}_{1-a}\text{Eu}_a\text{Si}_3\text{O}_9$ ($0 < a < 0.2$), $\text{Na}_3\text{Yb}_{1-a}\text{Er}_a\text{Si}_3\text{O}_9$ e $\text{Na}_3(\text{Y, Tm, Tb, Eu})\text{Si}_3\text{O}_9$. Todas estas amostras são isoestruturais a $\text{Na}_3\text{YSi}_3\text{O}_9$, sendo possível substituir o Y^{3+} por qualquer um, ou mesmo vários dos lantanídeos pesados. No caso de Eu^{3+} não se conseguiu obter uma amostra com substituição total.

Na figura 7.2 apresenta-se um esquema simplificado dos passos envolvidos na preparação de $\text{Na}_3\text{MSi}_3\text{O}_9$. Numa síntese típica de $\text{Na}_3\text{MSi}_3\text{O}_9$ ($M = \text{Y, Tb, Er, Tm}$) prepara-se uma solução alcalina misturando 6.84 g de solução de silicato de sódio, 15.0 g de água e 6.50 g de NaOH. Após perfeita dissolução são adicionadas a esta solução, com agitação constante, 0.00369 moles de $\text{MCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ previamente dissolvidas em 6.5 g de água. O pH da solução obtida, após diluição de 1 para 100, é extremamente elevado (superior a 12.5), e por isso a sua medição não é adequada como sonda das condições de síntese. O gel resultante, de composição $3.0\text{Na}_2\text{O}:1.0\text{SiO}_2:0.055\text{M}_2\text{O}_3:37\text{H}_2\text{O}$, é colocado num copo de teflon, que depois de fechado é inserido dentro de um autoclave, e levado à estufa. A cristalização efectua-se a 230 °C, sobre pressão autogerada, durante um período de 3 a 7 dias. O produto resultante é filtrado, lavado com água destilada e seco a cerca de 100 °C durante algumas horas. As amostras mistas foram preparadas de igual modo, colocando no gel a proporção de terra rara desejada no composto final, mantendo constante o número de moles dos elementos terras raras. As características dos reagentes utilizados são apresentadas na tabela 7.1.

As sínteses apresentam um elevado rendimento em relação aos metais terra rara (superior a 90%). As análises de ICP realizadas às amostras $\text{Na}_3\text{Y}_{1-a}\text{Ln}_a\text{Si}_3\text{O}_9$ ($\text{Ln} = \text{Tm, Tb}$) confirmaram que a proporção dos elementos terra rara coincidia com a respectiva proporção colocada no gel. Com este procedimento, ligeiramente diferente dos relatados previamente [1,7], obtiveram-se amostras de boa cristalinidade e em quantidade suficiente para efectuar os estudos necessários.

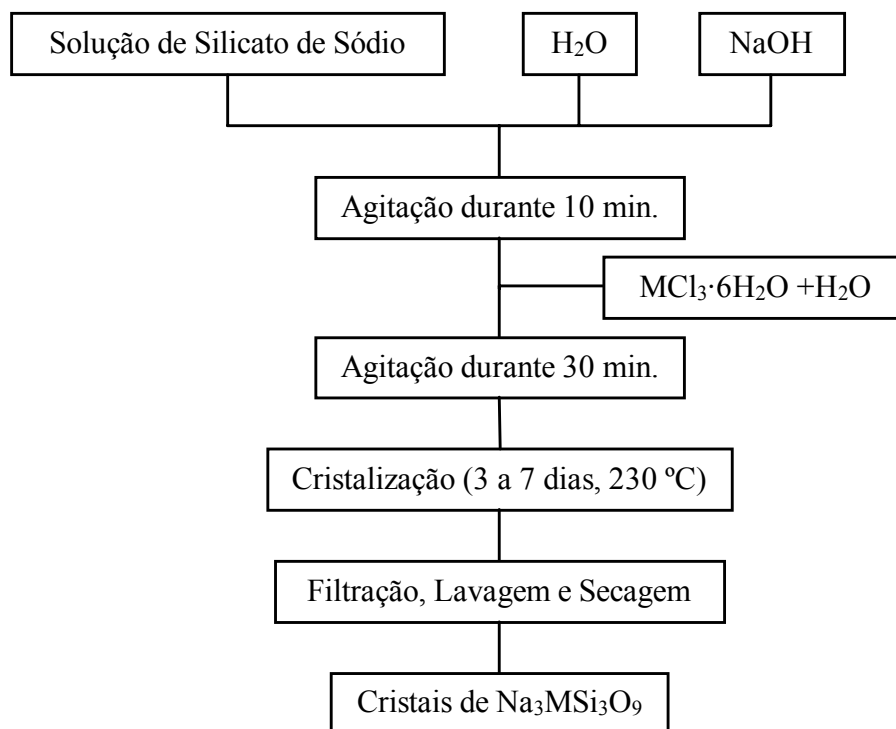


Figura 7.2 – Fluxograma representativo da síntese de $\text{Na}_3\text{MSi}_3\text{O}_9$.

Tabela 7.1– Características dos reagentes utilizados.

Reagente	Composição, Grau de pureza	Marca
Solução de silicato de sódio	27% m/m SiO_2 , 8% m/m Na_2O	Aldrich
NaOH	Pro-análise	Merck
$\text{MCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (M = Y, Eu, Tb, Er, Tm, Yb)	99.9%	Aldrich

7.4 – Caracterização estrutural

7.4.1 – Difração de raios-X de pós

Na figura 7.3 comparam-se os padrões experimentais de difração de raios-X de pós, das amostras simples $\text{Na}_3\text{MSi}_3\text{O}_9$ (Figura 7.3a) e das amostras mistas $\text{Na}_3\text{Y}_{1-a}\text{Ln}_a\text{Si}_3\text{O}_9$ (Figura 7.3b) com o padrão de $\text{Na}_3\text{YSi}_3\text{O}_9$, concluindo-se que os materiais são isoestruturais. De notar a elevada cristalinidade de todas as amostras e que apenas para $\text{Na}_3\text{TmSi}_3\text{O}_9$ é detectada uma pequena impureza.

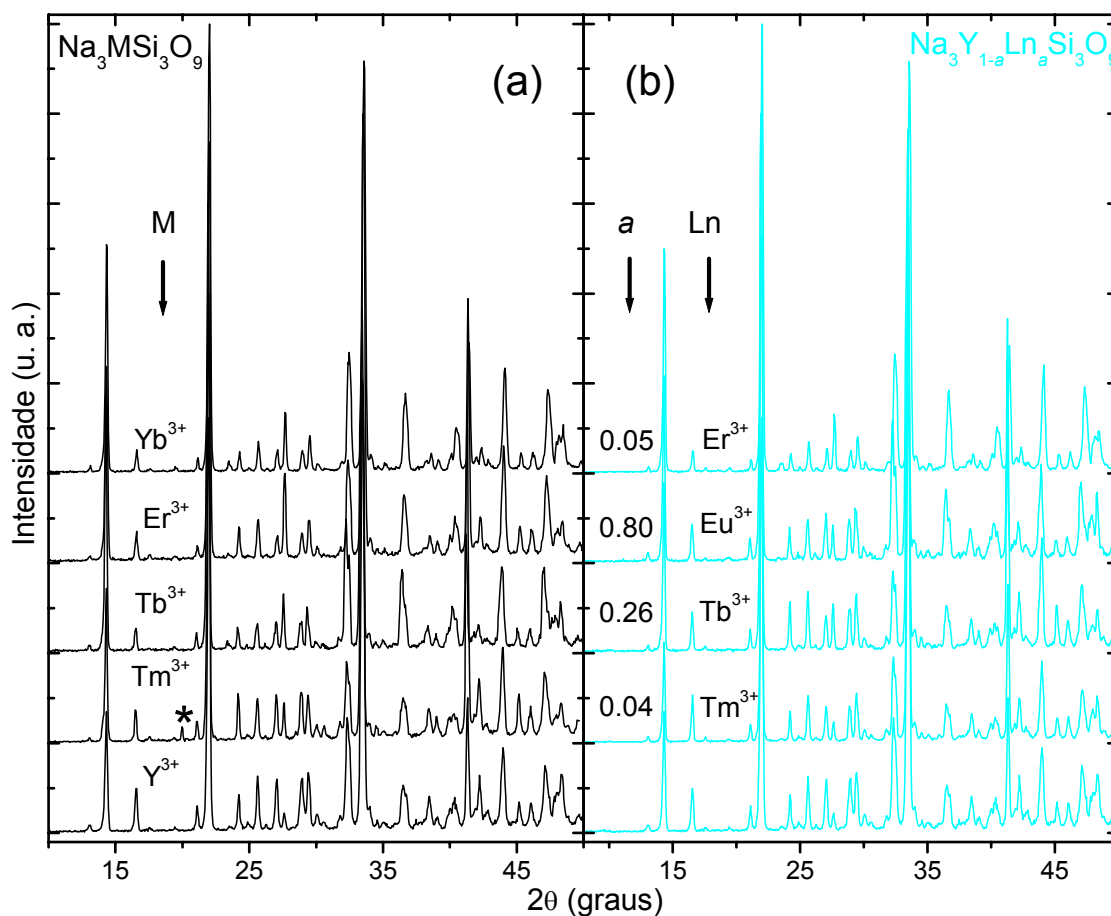


Figura 7.3 – Padrões experimentais de difracção de raios-X de pós das amostras: (a) $\text{Na}_3\text{MSi}_3\text{O}_9$ ($M = \text{Y}, \text{Tm}, \text{Tb}, \text{Er}, \text{Yb}$); (b) $\text{Na}_3\text{Y}_{1-a}\text{Ln}_a\text{Si}_3\text{O}_9$ ($\text{Ln} = \text{Tm}, \text{Tb}, \text{Eu}, \text{Er}$). O asterisco denota uma impureza desconhecida.

Os dados cristalográficos publicados por Maksimov e colaboradores para o material $\text{Na}_3\text{YSi}_3\text{O}_9$ [2] (grupo espacial $P2_12_12_1$, nº 19) foram usados no refinamento de Rietveld de compostos seleccionados. Como exemplo, a figura 7.4 mostra os padrões simulado, obtido após o refinamento para a amostra do $\text{Na}_3\text{ErSi}_3\text{O}_9$. As coordenadas atómicas, assim como os comprimentos e ângulos de ligação médios seleccionados para $\text{Na}_3\text{ErSi}_3\text{O}_9$ são apresentados nas tabelas do apêndice V desta tese. Na tabela 7.2 comparam-se os parâmetros refinados das células unitárias de $\text{Na}_3\text{ErSi}_3\text{O}_9$, $\text{Na}_3\text{TmSi}_3\text{O}_9$, $\text{Na}_3\text{Y}_{0.96}\text{Tm}_{0.04}\text{Si}_3\text{O}_9$ e $\text{Na}_3\text{YSi}_3\text{O}_9$.

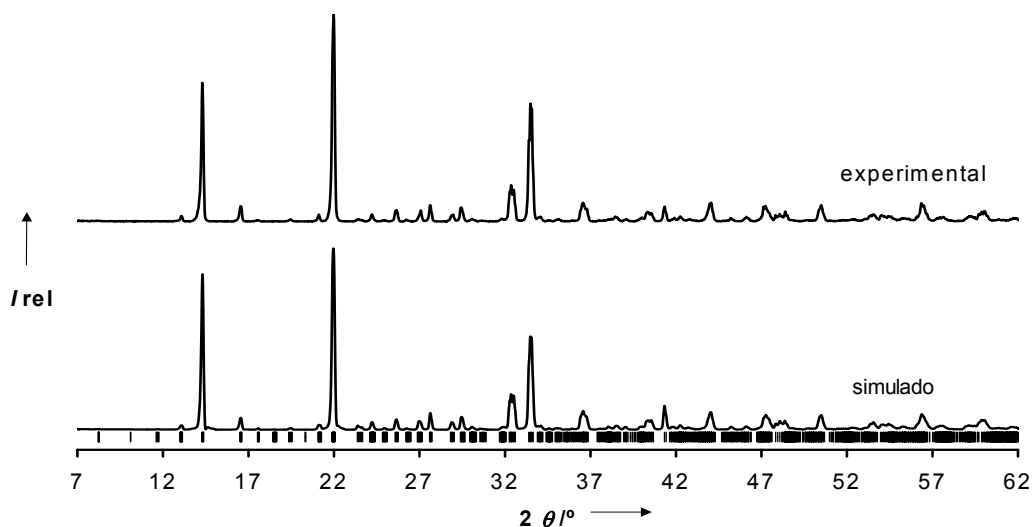


Figura 7.4 – Padrões de difracção de raios-X de pós experimental e simulado de $\text{Na}_3\text{ErSi}_3\text{O}_9$.

Tabela 7.2– Parâmetros da célula unitária de $\text{Na}_3\text{MSi}_3\text{O}_9$.

Amostra	a (Å)	b (Å)	c (Å)	Volume (Å ³)
$\text{Na}_3\text{YSi}_3\text{O}_9$ [‡]	15.033(1)	15.142(1)	15.213(1)	3462
$\text{Na}_3\text{ErSi}_3\text{O}_9$	15.191	15.121	15.933	3659
$\text{Na}_3\text{TmSi}_3\text{O}_9$	15.163	15.089	15.004	3433
$\text{Na}_3\text{Y}_{0.96}\text{Tm}_{0.04}\text{Si}_3\text{O}_9$	15.203	15.137	15.043	3462

[‡] Valores obtidos por Maksimov e colaboradores [2].

7.4.2 – Microscopia electrónica de varrimento

Alguns exemplos de cristais de $\text{Na}_3\text{MSi}_3\text{O}_9$ são apresentados na figura 7.5. Estas imagens de microscopia electrónica de varrimento são representativas da morfologia e tamanho dos cristais obtidos para as diversas amostras obtidas. A forma predominante é um poliedro em estrela. O tamanho destas estrelas poliédricas pode variar entre 50 (M = Y, Er, Tb) e 100 μm (M = Tm). Algumas das amostras, especialmente as misturas Y/Eu e Y/Tm, apresentam cristais com a forma de octaedros e tamanhos entre 10 e 20 μm .

A figura 7.5b mostra a possível evolução na morfologia dos cristais com o seu crescimento. O poliedro em estrela é formado a partir da agregação de pequenos octaedros, e o seu crescimento posterior pode originar grandes octaedros de forma arredondada.

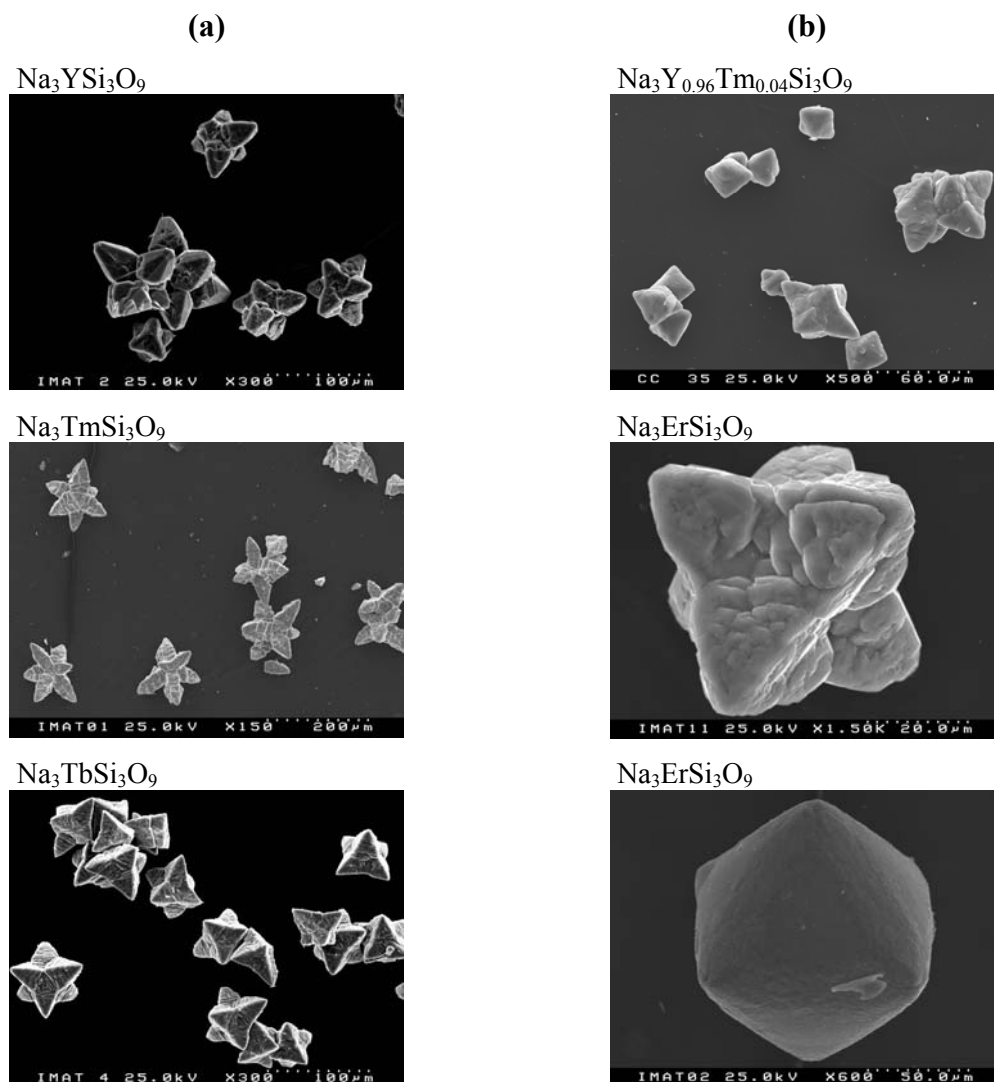


Figura 7.5 – Imagens de microscopia electrónica de varrimento dos cristais de $\text{Na}_3\text{MSi}_3\text{O}_9$.

7.4.3 – Espectroscopia de RMN de ^{29}Si e ^{23}Na

A estrutura de $\text{Na}_3\text{YSi}_3\text{O}_9$ possui 12 sítios de silício distintos de igual população e com ambientes químicos semelhantes do tipo $\text{Q}^2\text{Si}[2\text{Si}, 2\text{Y}]$ [2]. O espectro de RMN de ^{29}Si MAS (Figura 7.6) apresenta nove picos resolvidos, entre -83.3 e -88.5 ppm, com intensidade relativa de 1:1:1:1:2:2:2:1:1 com um erro experimental de 10%. As ressonâncias observadas são típicas dos ambientes químicos Q^2 sugeridos pela estrutura. Os picos de maior intensidade, a -86.1, -87.0 e -87.4 ppm, são provavelmente resultantes da sobreposição das ressonâncias de dois silícios distintos. Esta sobreposição de

ressonâncias é justificada pela semelhança dos 12 ambientes de silício distintos, resultantes do encadeamento de 4 grupos tri-orto (Si_3O_{10}). Desta forma, o espectro apresentado está em concordância com a estrutura de $\text{Na}_3\text{YSi}_3\text{O}_9$.

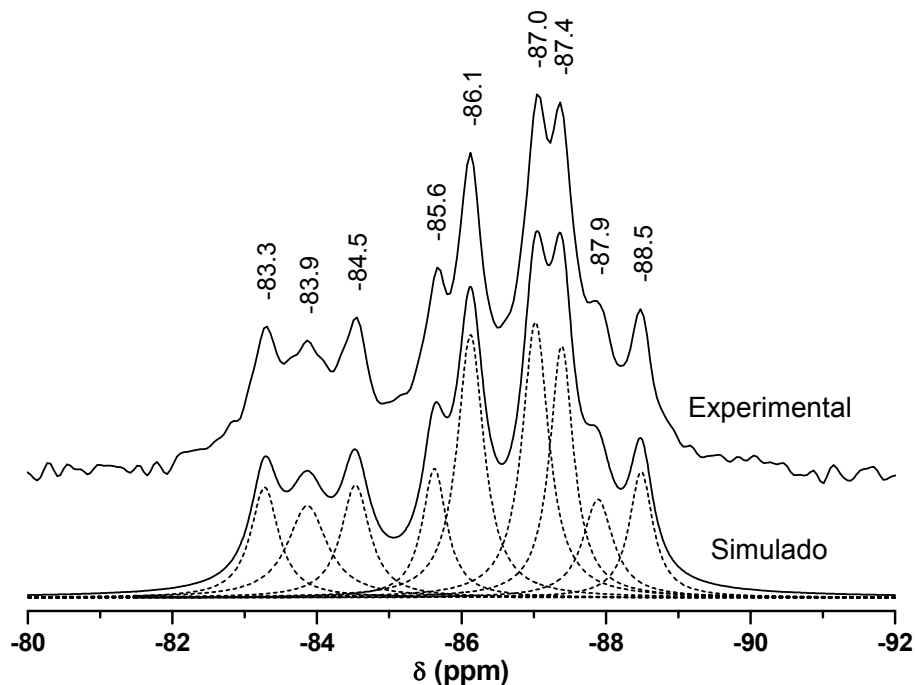


Figura 7.6 – Espectro de RMN de ^{29}Si MAS de $\text{Na}_3\text{YSi}_3\text{O}_9$.

O espectro RMN de ^{23}Na MAS apresenta uma resolução muito pobre (Figura 7.7a). No entanto o espectro RMN de ^{23}Na FAM II 3Q MAS (Figura 7.7a) apresenta uma resolução elevada sendo observadas todas as 12 ressonâncias correspondentes aos 12 sítios de sódio existentes na estrutura de $\text{Na}_3\text{YSi}_3\text{O}_9$. Apesar de os picos S1 e S2, S3 e S4 estarem sobrepostos na projecção isotrópica F1, são claramente diferenciados em secções paralelas à projecção F2 (a figura 7.7b mostra um exemplo). Os diversos sítios de Na^+ definem poliedros NaO_n , muito distorcidos, com número de coordenação cinco ou seis. A atribuição das diferentes ressonâncias presentes no espectro RMN de ^{23}Na é neste caso muito complexa. Os picos S9 a S12 do espectro de RMN de ^{23}Na 3Q MAS, muito largas ao longo de F2, têm uma constante de acoplamento quadrupolar elevada (*ca.* 4 MHz) devido ao efeito sobre o núcleo ^{23}Na de um elevado gradiente de campo eléctrico, provocado pela nuvem electrónica, deverão corresponder aos ambientes de Na^+ mais distorcidos. Note-se que estes picos dificilmente eram observáveis no espectro de RMN de ^{23}Na 3Q MAS convencional em que é usado o filtro-Z.

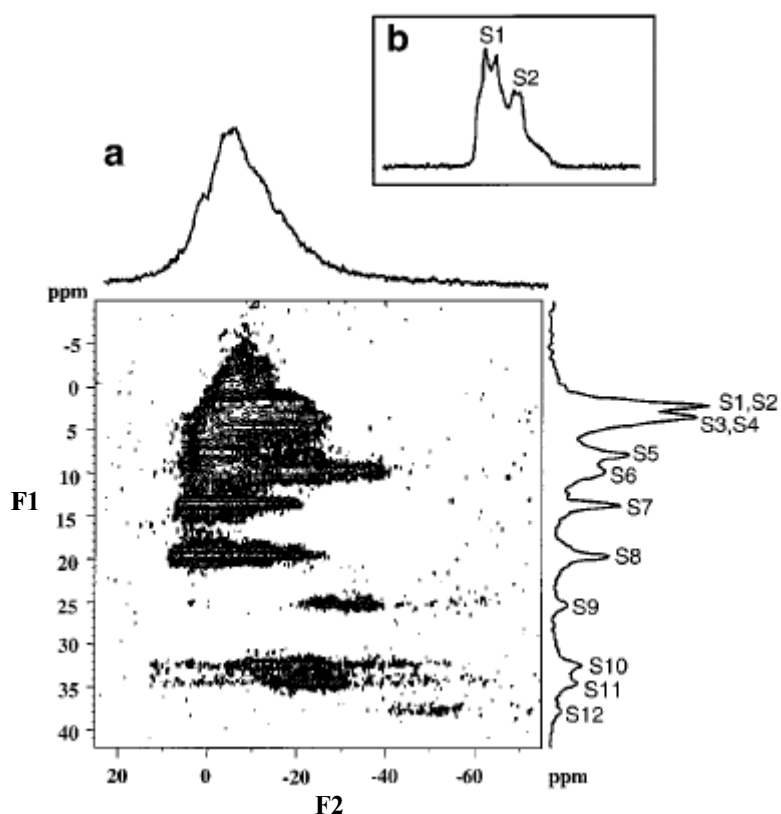


Figura 7.7 – (a) Espectro de RMN de ^{23}Na FAM II 3Q MAS de $\text{Na}_3\text{YSi}_3\text{O}_9$. No topo o espectro de ^{23}Na MAS correspondente à projecção F2 do espectro bidimensional. A projecção F1 representa um espectro isotrópico livre do alargamento quadrupolar de segunda ordem. (b) Secção F2 tomada para F1 a 2 ppm mostrando os picos S1 e S2 que se sobrepõem na projecção isotrópica F1. O espectro foi obtido com uma velocidade de rotação de 30kHz e um tempo entre impulsos de 2s. Foi usado um primeiro impulso “hard” ($B_1=250$ kHz) com 2.5 μs e um bloco FAM II composto por seis impulsos com 1.1, 0.8, 0.45, 0.4, 0.35, e 0.15 μs de duração. Por fim foi aplicado um impulso “soft” ($B_1=15$ kHz) com uma duração de 8.80 μs . Foram adquiridos 400 pontos na dimensão de t_1 (192 acumulações por ponto) com incrementos de 20 μs .

7.5 – Luminescência no visível

7.5.1 – Emissão de $\text{Na}_3\text{Y}_{1-a}\text{Tm}_a\text{Si}_3\text{O}_9$ no azul

Os materiais $\text{Na}_3\text{Y}_{1-a}\text{Tm}_a\text{Si}_3\text{O}_9$ obtidos exibem emissão no azul, com excelente pureza de cor, à temperatura ambiente. O espectro de emissão da amostra $\text{Na}_3\text{Y}_{0.98}\text{Tm}_{0.02}\text{Si}_3\text{O}_9$ registado a 14 e 300 K é apresentado na figura 7.8a. As duas linhas de

emissão observadas são atribuídas às transições $^1D_2 \rightarrow ^3F_4$ e $^1G_4 \rightarrow ^3H_6$ do ião Tm^{3+} . O espectro de excitação, monitorando a emissão a 448.5 nm, apresenta uma linha fina correspondente à transição $^3H_6 \rightarrow ^1D_2$ (inserção da figura 7.8a). O diagrama de energias do ião Tm^{3+} (figura 7.8b) elucida as transições e possível mecanismo responsável pela emissão azul destes materiais contendo Tm. Aumentando a temperatura de 14 para 300 K observa-se um alargamento gradual das linhas espectrais e uma diminuição na sua intensidade integrada. Como exemplo, a intensidade integrada da transição $^1D_2 \rightarrow ^3F_4$ decresce cerca de 36% até 300 K.

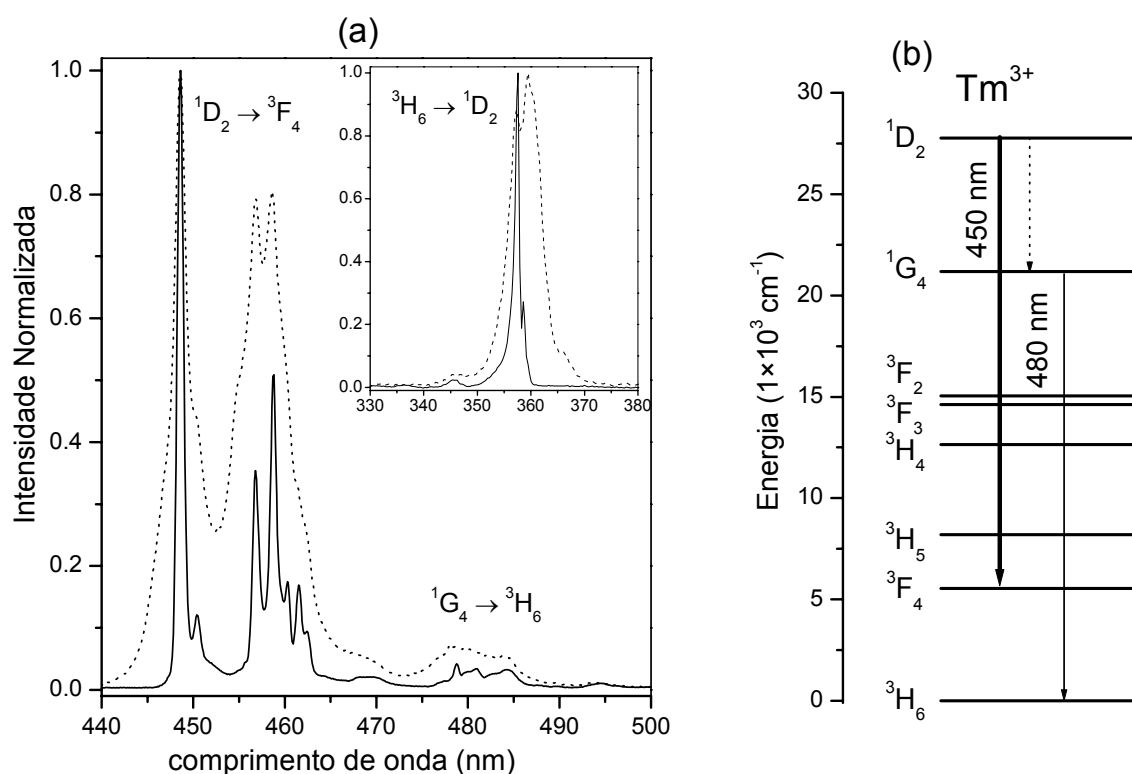


Figura 7.8 – a) Espectros de emissão colectados a 14 (linha a cheio) e 300 K (linha a picotado) da amostra $Na_3Y_{0.98}Tm_{0.02}Si_3O_9$, com excitação a 357.5 nm. Inserido neste gráfico encontram-se os espectros de excitação detectados a 448.5 nm. b) Diagrama de energias do ião Tm^{3+} .

As coordenadas de cor (x,y) CIE 1931 (figura 7.9), o comprimento de onda dominante e a pureza da cor emitida à temperatura ambiente foram determinados para o espectro de emissão da amostra $Na_3Y_{0.98}Tm_{0.02}Si_3O_9$ (excitação a 360 nm) conforme descrito no apêndice II desta tese. Os valores obtidos, (0.147,0.029), *ca.* 458 nm e 99% são superiores (particularmente a pureza da cor) aos valores referidos para luminóforos padrão, tais como $Y_2O_3:Tm$ (0.158, 0.150) [10], $Sr_2B_5O_9Cl:Tm$ (0.166, 0.115) [11],

$\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}$ (0.147, 0.067) [12] e $\text{ZnS}:\text{Ag}$, (0.145, 0.081) [13] (também mostrado na figura 7.9).

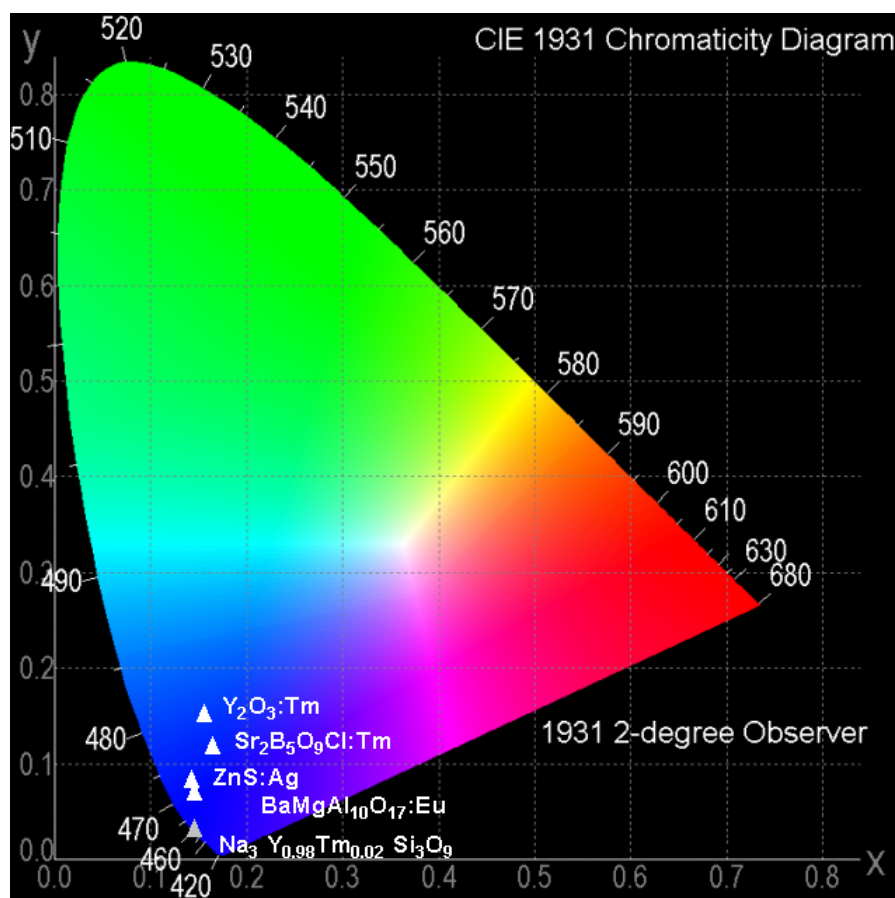


Figura 7.9 – Diagrama de cromaticidade CIE 1931 comparando a emissão azul, à temperatura ambiente, de $\text{Na}_3\text{Y}_{0.98}\text{Tm}_{0.02}\text{Si}_3\text{O}_9$ (comprimento de onda de excitação 360 nm) com os luminóforos azuis padrão $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Tm}$, $\text{Sr}_2\text{B}_5\text{O}_9\text{Cl}:\text{Tm}$, $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}$ e $\text{ZnS}:\text{Ag}$.

A eficiência da emissão azul $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{F}_4$ pode ser controlada dentro de certos limites, por ajuste da relação molar de $\text{Y}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ (figura 7.10). Para permitir uma comparação qualitativa razoável, os espectros foram registados consecutivamente, mantendo-se inalteradas todas as condições experimentais, tais como, a abertura das slits, área irradiada e geometria óptica. As amostras em pó foram prensadas, com uma pressão de *ca.* 10^7 Kg m^{-2} , para assegurar que a difusão múltipla entre grãos não afecta o caminho óptico e, por conseguinte, a secção eficaz de absorção das diferentes amostras. Apesar de não terem sido preparadas amostras com conteúdos de Tm^{3+} inferiores a $a=0.02$ não é de esperar uma grande melhoria na eficiência de amostras de menor concentração, uma vez que as amostras com $a=0.02, 0.04$ apresentam “eficiências” muito semelhantes.

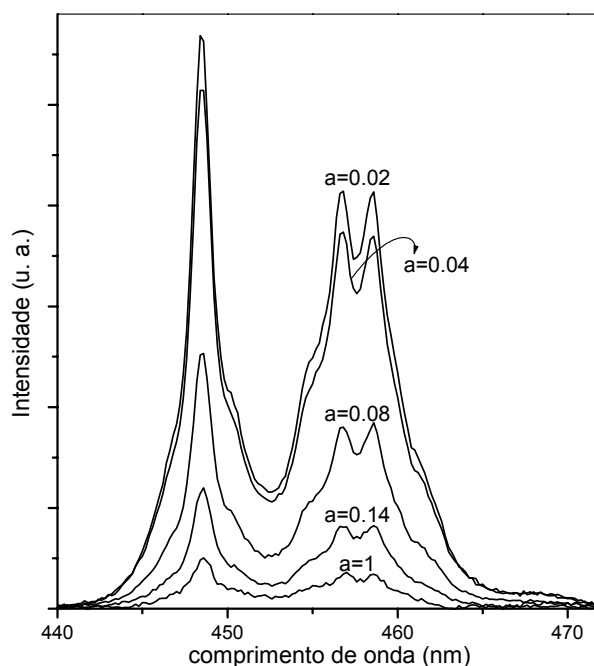


Figura 7.10 – Transição $^1D_2 \rightarrow ^3F_4$ dos materiais $Na_3Y_{1-a}Tm_aSi_3O_9$ à temperatura ambiente com excitação a 360 nm.

7.5.2 – Emissão de $Na_3Y_{1-a}Tb_aSi_3O_9$ no verde

Na figura 7.11 apresenta-se o espectro de excitação UV/Vis de $Na_3TbSi_3O_9$ à temperatura ambiente monitorando a transição $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ do Tb^{3+} a 540.5 nm. As linhas finas entre 300 e 500 nm são atribuídas às transições $^7F_6 \rightarrow ^5D_{4-0}$, $^5L_{10}$ e $^5G_{6-3}$, transições intra-configuracionais proibidas $4f^8 \rightarrow 4f^8$ do Tb^{3+} . A banda entre 255 e 300 nm é atribuída à transição inter-configuracional proibida por spin (Alto Spin, AS) $4f^8 \rightarrow 4f^7 5d^1$ do Tb^{3+} [14,15]. O desdobramento visível desta banda é devido ao efeito do campo cristalino sobre os níveis de energia do Tb^{3+} . Este tipo de bandas proibidas por spin pode ser observado para os lantanídeos (pesados) com mais de 7 electrões $4f$ a energias inferiores às transições fd permitidas por spin [14,15]. Desta forma, atribuímos a banda larga a *ca.* 246 nm à transição inter-configuracionais fd , permitida por spin (Baixo Spin, BS) $4f^8 \rightarrow 4f^7 5d^1$ do Tb^{3+} . A separação de energia entre a banda fd AS e BS de menor energia é *ca.* 5300 cm^{-1} . Esta diferença de energia encontra-se dentro da gama de valores referidos por Dorenbos para uma extensa variedade de estruturas contendo Tb^{3+} [16]. Os valores apresentados

variam entre 4613 para LaOBr:Tb (7.5% Tb) e 8219 cm^{-1} para $\text{GdPO}_4\text{:Tb}$ (5% Tb). No mesmo trabalho, são também apresentados os rácios das intensidades das transições BS e AS (I^{BS}/I^{AS}) para os mesmos compostos. É notório que este rácio é superior para os materiais com maiores concentrações de Tb^{3+} . O valor mais elevado, 0.44 para TbPO_4 , é significativamente inferior ao obtido para $\text{Na}_3\text{TbSi}_3\text{O}_9$ (1.46). No nosso caso, este valor está sobre-avaliado. O espectro de excitação apenas é corrigido a partir de 240 nm, no entanto a banda *fd* AS prolonga-se para valores inferiores para os quais a intensidade de excitação, mais reduzida, não é corrigida.

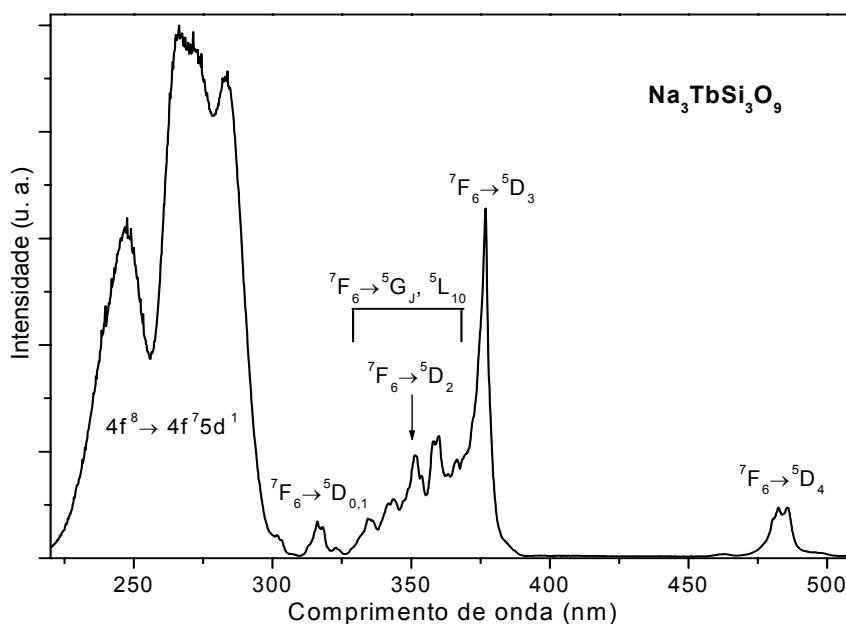


Figura 7.11 – Espectro de excitação de $\text{Na}_3\text{TbSi}_3\text{O}_9$ à temperatura ambiente com detecção na transição $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ (540.5 nm) do Tb^{3+} .

Como vimos no parágrafo anterior, os materiais $\text{Na}_3\text{Y}_{1-a}\text{Tb}_a\text{Si}_3\text{O}_9$ emitem luz verde quando expostos a luz visível ou ultravioleta. Ao registar os difractogramas de raios-X de pós observámos que estas amostras emitiam luz verde intensa (radiação $\text{CuK}\alpha$). A figura 7.12 compara o espectro de emissão de $\text{Na}_3\text{Y}_{0.74}\text{Tb}_{0.26}\text{Si}_3\text{O}_9$ (linha a preto) com o luminóforo de raios-X comercial $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S:Tb}$ (linha a azul) o qual se encontra na forma de um filme polido depositado numa pastilha de sílica. As linhas de emissão na região do verde são atribuídas às transições $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_J$ ($J=6-3$) do Tb^{3+} . Em contraste com $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S:Tb}$, que apresenta também as transições $^5\text{D}_3 \rightarrow ^7\text{F}_J$ ($J=5-3$), as nossas amostras não exibem luminescência de estados excitados de maior energia, tais como $^5\text{D}_3$, indicando uma

eficiente relaxação para o primeiro nível excitado 5D_4 . Espectros de emissão similares foram obtidos por fotoluminescência, nomeadamente excitando a amostra a 377 (transição $^7F_6 \rightarrow ^5D_3$) ou a 285 (transição fd) nm.

De forma a poder fazer-se uma quantificação comparativa entre as nossas amostras e o padrão comercial $Gd_2O_2S:Tb$ todos os espectros foram obtidos mantendo-se constantes as condições experimentais, nomeadamente, a área de amostra irradiada, a posição da amostra e orientação da fibra óptica, quantidade e empacotamento da amostra. A comparação das intensidades integradas da emissão verde das amostras $Na_3Y_{1-a}Tb_aSi_3O_9$ e do padrão comercial $Gd_2O_2S:Tb$ (inserção da figura 7.12) mostra que as amostras com $a=0.26$ e $a=0.48$ apresentam uma emissão superior. A nossa melhor amostra ($a=0.26$) apresenta uma emissão *ca.* 27% superior à daquele padrão. As fotografias inseridas na figura 7.12 evidenciam os resultados obtidos.

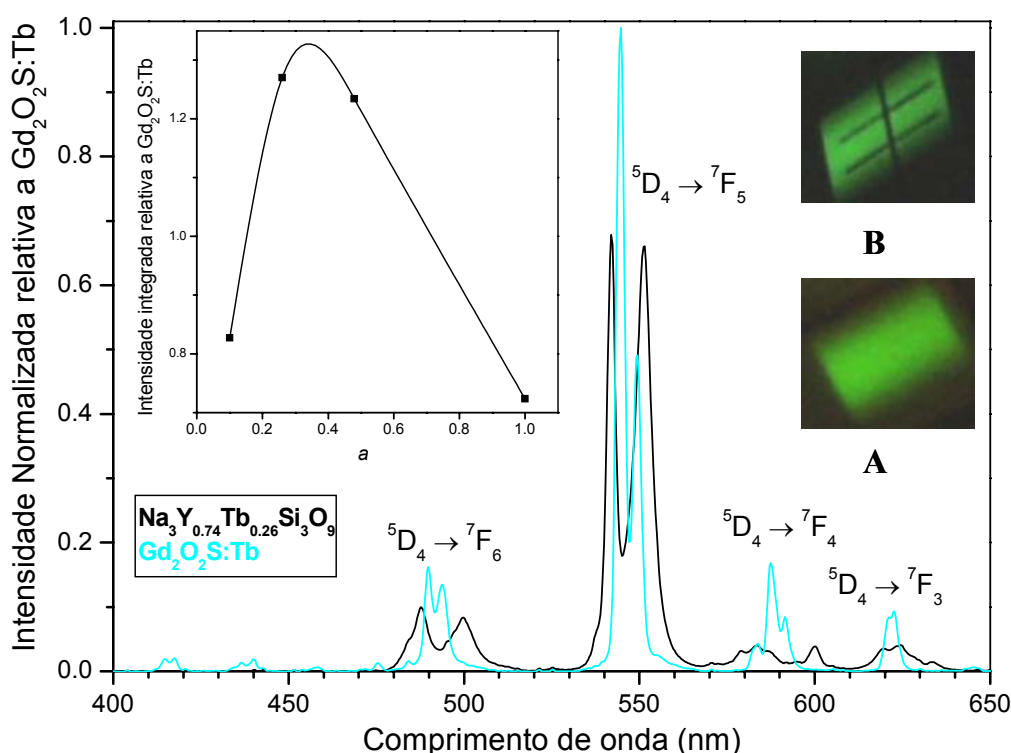


Figura 7.12 – Espectro de emissão (e fotografias, área irradiada de *ca.* 1 cm²) de $Na_3Y_{0.74}Tb_{0.26}Si_3O_9$ (fotografia A) e do luminóforo padrão $Gd_2O_2S:Tb$ (fotografia B), usando como fonte de excitação radiação raios-X ($CuK\alpha$). O gráfico inserido mostra as intensidades integradas da emissão das amostras $Na_3Y_{1-a}Tb_aSi_3O_9$ normalizadas à intensidade de $Gd_2O_2S:Tb$. A linha é apenas um guia para os olhos.

As coordenadas de cor (x,y) CIE 1931, o comprimento de onda dominante e a pureza da cor emitida à temperatura ambiente foram determinadas para o espectro de emissão da amostra $\text{Na}_3\text{TbSi}_3\text{O}_9$ (excitação a 377 nm) obtendo-se os valores (0.328,0.619), *ca.* 554 nm e 86%.

7.5.3 – Emissão de $\text{Na}_3\text{Y}_{1-a}\text{Eu}_a\text{Si}_3\text{O}_9$ no vermelho

O espectro de excitação de $\text{Na}_3\text{Y}_{0.2}\text{Eu}_{0.8}\text{Si}_3\text{O}_9$, à temperatura ambiente, monitorado na transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ do Eu^{3+} a 610.5 nm (figura 7.13) apresenta uma serie de linhas finas, entre 280 e 600 nm que são atribuídas às transições intra-configuracionais $4f^6 \rightarrow 4f^6$ do Eu^{3+} , $^7\text{F}_{0-1} \rightarrow ^5\text{D}_{4-0}$, $^5\text{L}_{6,7}$, $^5\text{G}_J$ ($J=2-6$), $^5\text{H}_J$ ($J=3-7$) e $^5\text{F}_J$ ($J=1-5$). A banda larga a *ca.* 238 nm é atribuída à transição inter-configuracional *fd*, permitida por spin (AS) $4f^6 \rightarrow 4f^5 5d^1$ do Eu^{3+} que habitualmente, para a mesma estrutura aparece a energias superiores à da equivalente banda do Tb^{3+} .

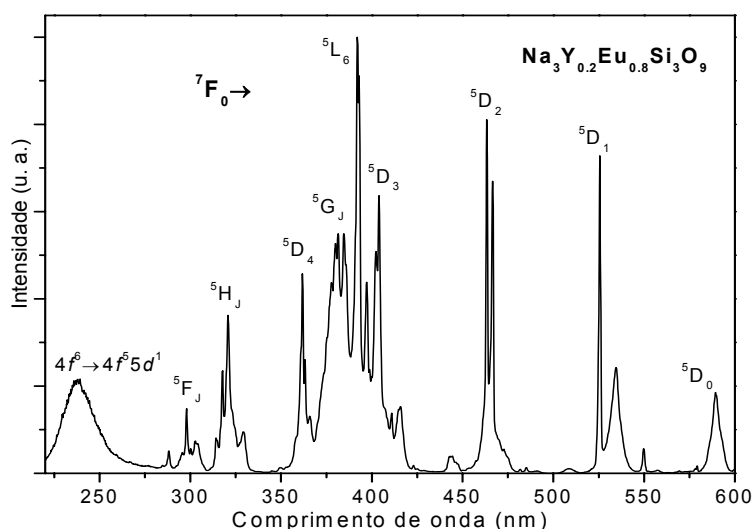


Figura 7.13 – Espectro de excitação de $\text{Na}_3\text{Y}_{0.2}\text{Eu}_{0.8}\text{Si}_3\text{O}_9$ à temperatura ambiente com detecção na transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ (610 nm) do Eu^{3+} .

Na figura 7.14 apresentam-se os espectros de emissão de $\text{Na}_3\text{Y}_{0.2}\text{Eu}_{0.8}\text{Si}_3\text{O}_9$ (a preto) e $\text{Na}_3\text{Y}_{0.9}\text{Eu}_{0.1}\text{Si}_3\text{O}_9$ (a azul) à temperatura ambiente com excitação a 394 nm. As linhas de emissão são atribuídas a transições entre o primeiro estado excitado não-degenerado $^5\text{D}_0$ e os primeiros cinco níveis do septeto fundamental $^7\text{F}_{0-4}$ do Eu^{3+} . Não se observa emissão de estados excitados de maior energia, tais como $^5\text{D}_1$, indiciando uma

eficiente relaxação não-radiativa entre esses estados e o estado 5D_0 . Em discordância com os resultados previamente publicados por Kim e colaboradores [6], os quais concluem apenas haver um único ambiente para o Eu^{3+} na estrutura, uma vez que não conseguiram detectar nenhuma transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$, é possível detectar a presença de quatro transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ distintas (inserção da figura 7.14), para a amostra com maior concentração de Eu^{3+} , correspondentes aos quatro sítios de lantanídeo, Eu^{3+} , existentes na estrutura. Como mostra claramente a figura 7.14, mesmo a amostra menos concentrada em Eu^{3+} possui mais de um ambiente de Eu^{3+} . As diferenças observadas nos espectros de emissão, particularmente na transição não-degenerada $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ (desaparecimento de pelo menos uma transição), indicam uma possível substituição diferenciada dos vários sítios de Y^{3+} por Eu^{3+} , que poderá não ser extensível aos lantanídeos pesados, com raios iónicos mais semelhantes ao do Y^{3+} .

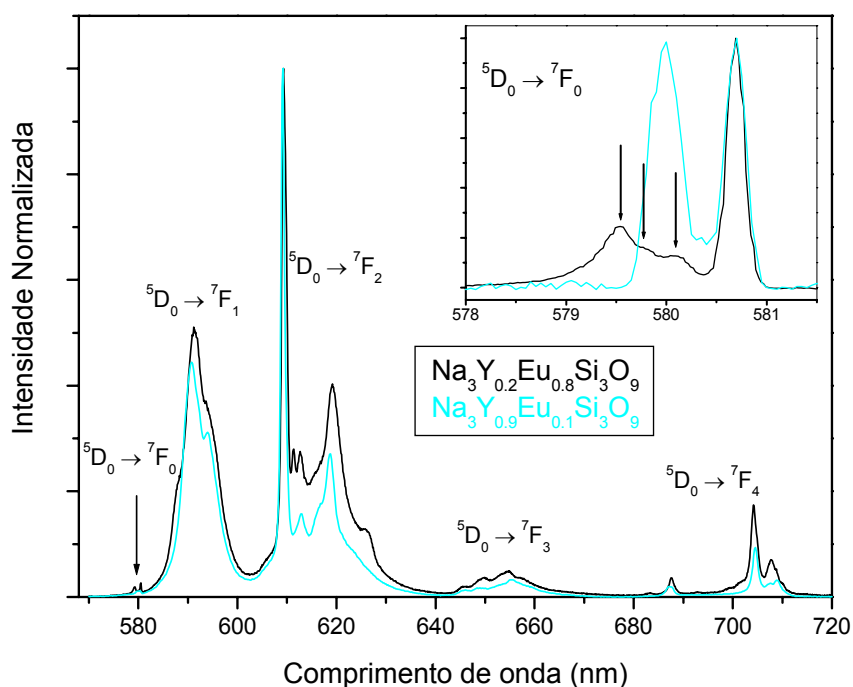


Figura 7.14 – Espectros de emissão à temperatura ambiente de $Na_3Y_{0.2}Eu_{0.8}Si_3O_9$ e $Na_3Y_{0.9}Eu_{0.1}Si_3O_9$ com excitação a 394 nm. A figura inserida mostra em pormenor a emissão da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ para as mesmas amostras, registada a 10 K.

As coordenadas de cor (x,y) CIE 1931, o comprimento de onda dominante e a pureza da cor emitida à temperatura ambiente foram determinadas para o espectro de emissão da amostra $Na_3Y_{0.2}Eu_{0.8}Si_3O_9$ (excitação a 394 nm) obtendo-se os valores (0.639,0.361), *ca.* 603 nm e 100%.

7.5.4 – Emissão multicor de $\text{Na}_3\text{Y}_{1-a}(\text{Tm}, \text{Tb}, \text{Eu})_a\text{Si}_3\text{O}_9$ – luz branca

Os materiais $\text{Na}_3\text{Y}_{1-a}\text{Eu}_a\text{Si}_3\text{O}_9$, $\text{Na}_3\text{Y}_{1-a}\text{Tb}_a\text{Si}_3\text{O}_9$ e $\text{Na}_3\text{Y}_{1-a}\text{Tm}_a\text{Si}_3\text{O}_9$ permitem, como vimos anteriormente, obter a emissão separada das três cores primárias, respectivamente vermelho, verde e azul. Assim obtém-se um sistema primário de cores RGB (do inglês *Red, Green e Blue*), com o qual é possível representar toda a gama de cores presentes no interior do triângulo representado no diagrama CIE 1931 (figura 7.15a). Os luminóforos obtidos apresentam características cromáticas, nomeadamente pureza de cor, superiores aos iluminantes primários do sistema recomendado pela (SMPTE) “*Society of Motion Picture and Television Engineers*” (figura 7.15b), vulgarmente usados como referências para os ecrãs comerciais. Desta forma, o sistema de iluminantes primários obtido com os nossos materiais (luminóforos) permitiria representar uma gama de cores mais alargada, e com maior saturação e, por conseguinte, imagens com maior resolução.

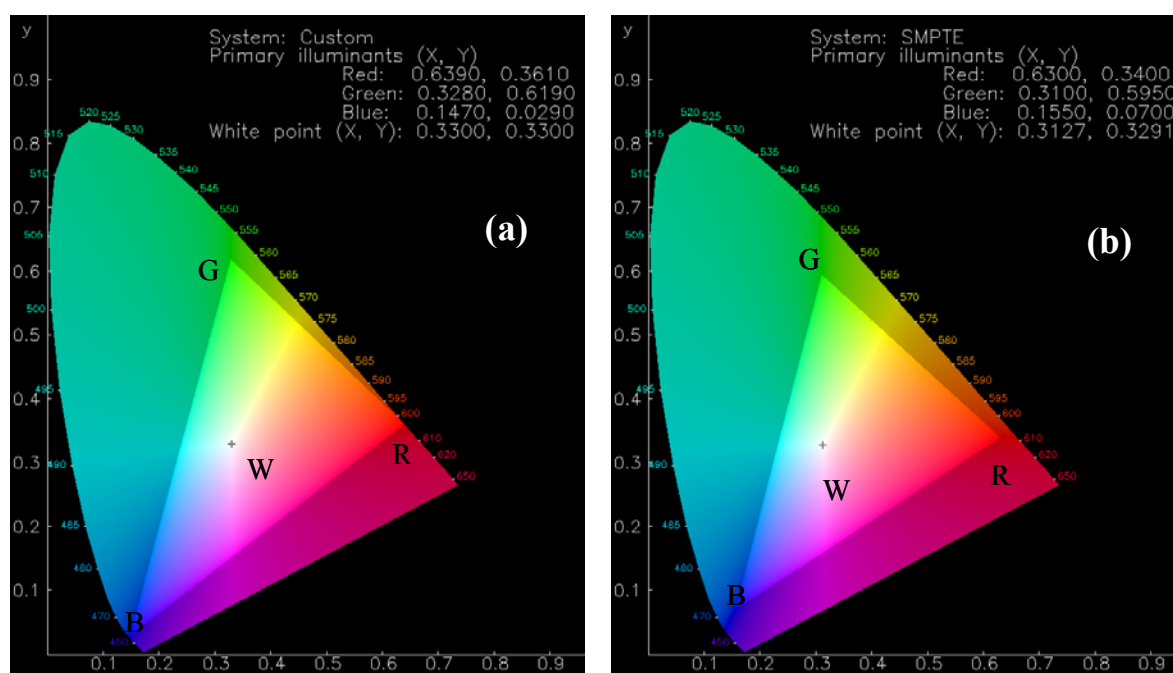


Figura 7.15 – Diagramas CIE 1931 de cromaticidade. As cores puras são representadas na fronteira do diagrama. R, G e B delimitam o triângulo das cores representáveis pelos iluminantes primários obtidos com os nossos luminóforos (a) e os primários do sistema SMPTE (b). W representa o ponto branco, respectivamente, iluminante CIE E (a) e CIE D₆₅ (b).

Os resultados anteriormente apresentados (obtenção dos três iluminantes primários) aliados ao facto de os centros opticamente activos Ln^{3+} ($\text{Ln}=\text{Tm}, \text{Tb}, \text{Eu}$) na estrutura

$\text{Na}_3\text{Msi}_3\text{O}_9$ se encontrarem isolados uns dos outros pelos tetraedros SiO_4 , levou-nos a acreditar ser possível obter as emissões simultâneas de Tm^{3+} , Tb^{3+} e Eu^{3+} , respectivamente, luz azul, verde e vermelha. Com este intuito, foram preparadas amostras mistas por substituição, parcial e simultânea, de Y^{3+} por Tm^{3+} , Tb^{3+} e Eu^{3+} . Na figura 7.16 apresentam-se os espectros de emissão, à temperatura ambiente, da amostra $\text{Na}_3(\text{Y}_{0.915}\text{Tm}_{0.02}\text{Tb}_{0.04}\text{Eu}_{0.025})\text{Si}_3\text{O}_9$ para diferentes comprimentos de onda de excitação. As correspondentes coordenadas de cor obtidas são representadas no diagrama CIE da figura 7.17. Para a excitação a 360 nm (máxima emissão do Tm^{3+}) obtém-se luz branca (multicor) resultante das emissões conjuntas e simultâneas do azul, verde e vermelho de Tm^{3+} , Tb^{3+} e Eu^{3+} , respectivamente (figura 7.16 e 7.17). As concentrações dos lantanídeos foram ajustadas de forma a maximizar a emissão do Tm^{3+} e a obter emissão de luz branca com coordenadas de cor próximas do iluminante E (CIE, branco padrão).

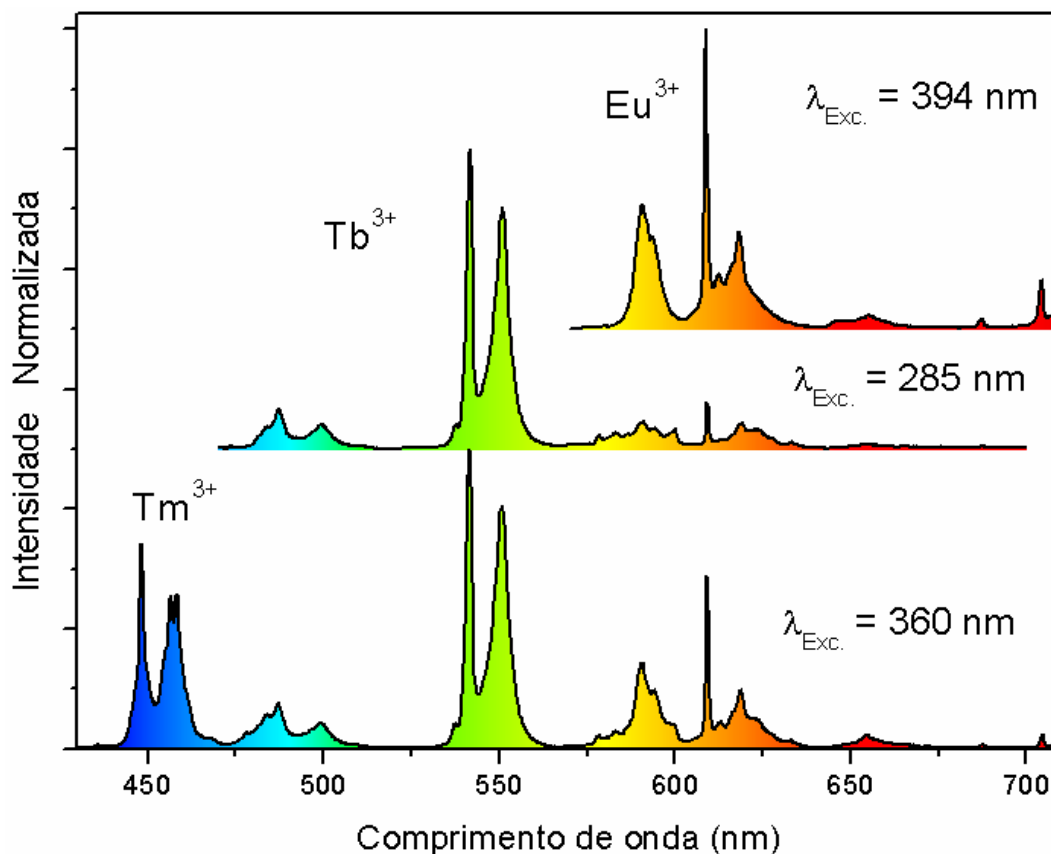


Figura 7.16 – Espectros de emissão à temperatura ambiente obtidos com diferentes comprimentos de onda de excitação para a amostra $\text{Na}_3(\text{Y}_{0.915}\text{Tm}_{0.02}\text{Tb}_{0.04}\text{Eu}_{0.025})\text{Si}_3\text{O}_9$. As cores visíveis são o resultado da correspondência dos comprimentos de onda às coordenadas do sistema RGB (apêndice II)

Variando o comprimento de onda de excitação da amostra mista é possível isolar a emissão de Eu^{3+} ($\lambda_{\text{exc.}} = 394 \text{ nm}$) e parcialmente a emissão de Tb^{3+} ($\lambda_{\text{exc.}} = 285 \text{ nm}$), como mostra a figura 7.16. Neste último caso, é visível uma ligeira emissão de Eu^{3+} , responsável pela diferença de cromaticidade relativamente a $\text{Na}_3\text{TbSi}_3\text{O}_9$ (figura 7.17), provavelmente originada por transferência parcial de energia entre os íons Tb^{3+} e Eu^{3+} , uma vez que $\text{Na}_3\text{Y}_{1-a}\text{Eu}_a\text{Si}_3\text{O}_9$ não apresenta absorção a este comprimento de onda, comparativamente a $\text{Na}_3\text{Y}_{1-a}\text{Tb}_a\text{Si}_3\text{O}_9$, que justifique a intensidade da emissão de Eu^{3+} observada (figuras 7.13 e 7.11, respectivamente). A diferença de cromaticidade da emissão isolada do Eu^{3+} na amostra mista, relativamente a $\text{Na}_3\text{Y}_{0.2}\text{Eu}_{0.8}\text{Si}_3\text{O}_9$, deve-se às diferenças observadas nos espectros de emissão com a concentração de Eu^{3+} nestas amostras (figura 7.14).

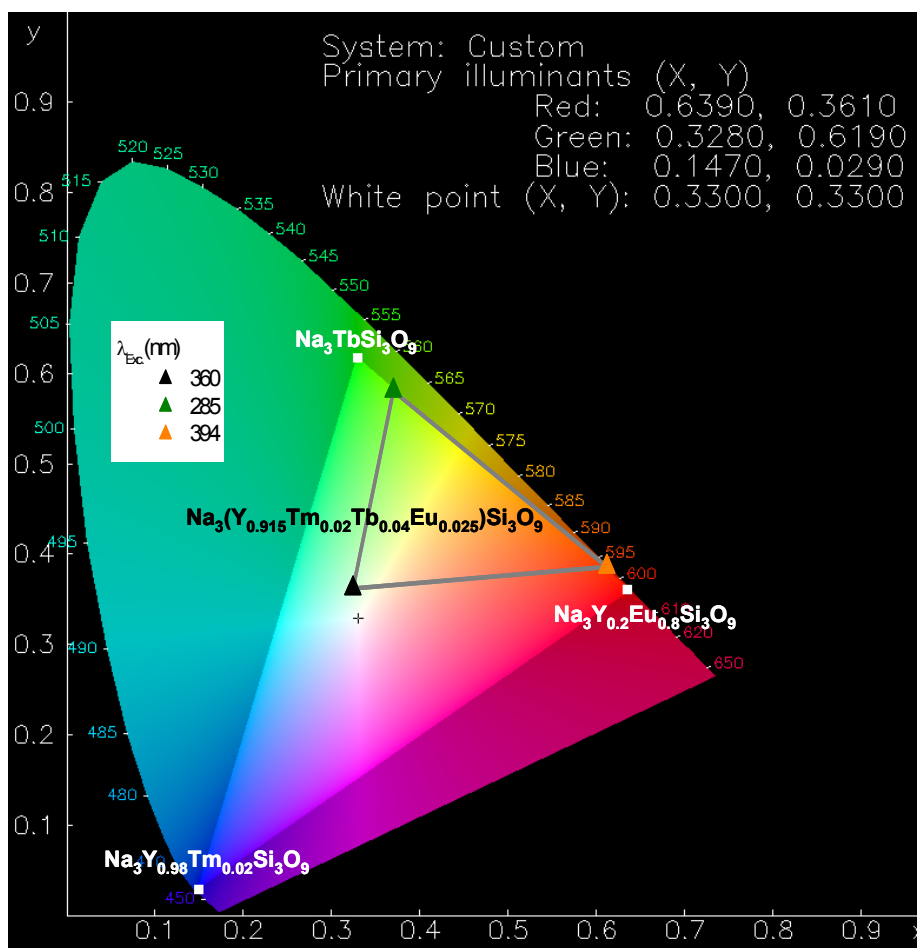


Figura 7.17 – Diagrama CIE 1931 de cromaticidade da emissão da amostra mista $\text{Na}_3(\text{Y}_{0.915}\text{Tm}_{0.02}\text{Tb}_{0.04}\text{Eu}_{0.025})\text{Si}_3\text{O}_9$, a diferentes comprimentos de onda de excitação, mostrando o sistema de cores definido pelos iluminantes primários $\text{Na}_3\text{Y}_{1-a}\text{M}_a\text{Si}_3\text{O}_9$ ($M = \text{Tm, Tb, Eu}$).

A obtenção de emissão multicolor em toda a extensão do espectro visível (figura 7.16) mostra a grande flexibilidade do sistema $\text{Na}_3\text{MSi}_3\text{O}_9$ ($\text{M}=\text{Y}$ e/ou Tm , Tb , Eu) emissor de visível. A variação da composição química (substituição isomórfica, total ou parcial, de Y^{3+} por Tm^{3+} , Tb^{3+} , Eu^{3+}) e a selecção do comprimento de onda de excitação pode permitir obter emissão com coordenadas de cor correspondentes a qualquer ponto interior ao triângulo definido pelos iluminantes primários obtidos com o mesmo sistema. A cromaticidade, comprimento de onda dominante e pureza de cor das emissões de diversas amostras são apresentadas na tabela 7.3.

Tabela 7.3– Cromaticidade, comprimento de onda e pureza de cor para as amostras indicadas.

Amostra ($\lambda_{\text{Exc.}}$ (nm))	Cromaticidade (x,y) coordenadas CIE	Comprimento de onda dominante (nm)	Pureza de cor (%)
$\text{Na}_3\text{Y}_{0.98}\text{Tm}_{0.02}\text{Si}_3\text{O}_9$ (360)	(0.147,0.029)	458	99
$\text{Na}_3\text{TbSi}_3\text{O}_9$ (378)	(0.328,0.619)	554	86
$\text{Na}_3\text{Y}_{0.2}\text{Eu}_{0.8}\text{Si}_3\text{O}_9$ (394)	(0.639,0.361)	603	100
$\text{Na}_3(\text{Y}_{0.915}\text{Tm}_{0.02}\text{Tb}_{0.04}\text{Eu}_{0.025})\text{Si}_3\text{O}_9$			
(360)	(0.324,0.364)		
(285)	(0.370,0.583)	560	87
(394)	(0.612,0.388)	597	100
Iluminante E (CIE)	($\frac{1}{3}, \frac{1}{3}$)		

7.5.5 – Transferência de energia em $\text{Na}_3\text{Tb}_{1-a}\text{Eu}_a\text{Si}_3\text{O}_9$

Com a finalidade de comprovar a presença simultânea dos metais terras raras no mesmo cristal, tal como é pressuposto nas amostras emissoras de luz multicolor, e a possível transferência de energia entre os iões Tb^{3+} e Eu^{3+} , preparamos amostras mistas do tipo $\text{Na}_3\text{Tb}_{1-a}\text{Eu}_a\text{Si}_3\text{O}_9$. Os espectros de excitação à temperatura ambiente destas amostras, fixando a emissão na transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ (610 nm) do Eu^{3+} (figura 7.18a), mostram a sobreposição dos espectros de excitação característicos das amostras contendo, separadamente, Eu^{3+} (figura 7.13) e Tb^{3+} (figura 7.11). Por outro lado os espectros de emissão destas amostras com excitação a 378 nm (nível $^5\text{D}_3$ do Tb^{3+}) apresentam as linhas de emissão típicas das amostras contendo apenas Eu^{3+} (figura 7.14) e as transições

$^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_{5,6}$ do Tb^{3+} com intensidade muito reduzida (figura 7.18b). Espectros de emissão similares são obtidos com excitação noutros níveis do Tb^{3+} , nomeadamente a 485 nm ($^5\text{D}_4$) e 285 nm (*fd* AS), que não se sobrepõem aos níveis do Eu^{3+} . Quando o conteúdo de Eu^{3+} aumenta de $a=0.1$ para $a=0.2$ verifica-se um aumento da intensidade das linhas do Eu^{3+} , relativamente às linhas do Tb^{3+} , nos espectros de excitação (figura 7.18a), e uma diminuição da intensidade das transições $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_{5,6}$ do Tb^{3+} de *ca.* 43%, relativamente à emissão do Eu^{3+} (figura 7.18b).

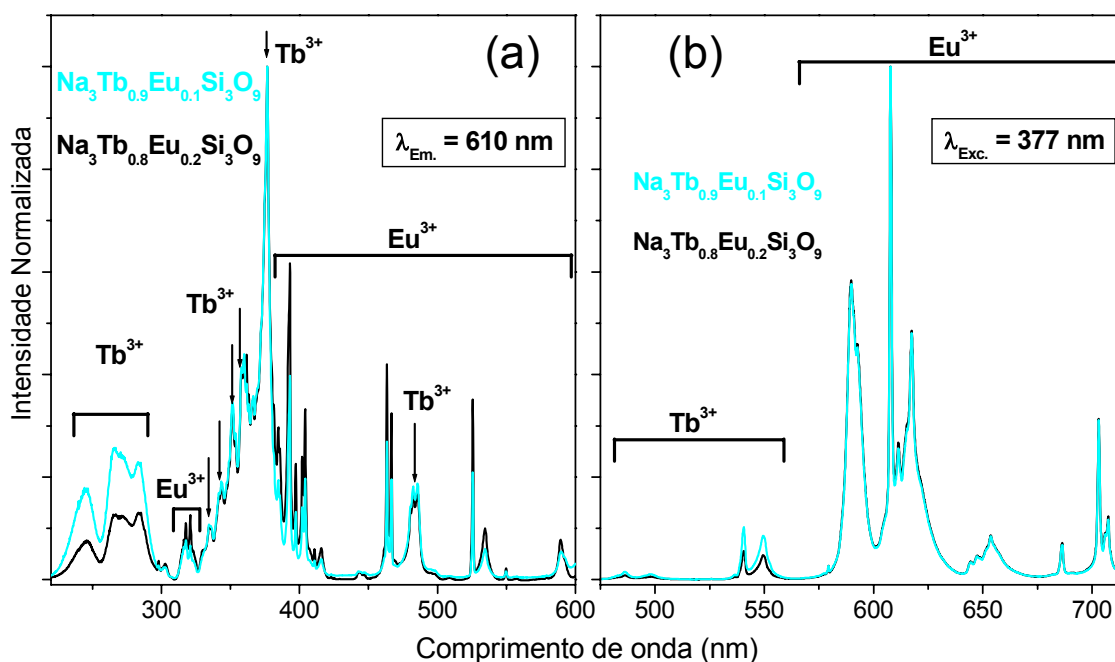


Figura 7.18 – (a) Espectros de excitação à temperatura ambiente das amostras $\text{Na}_3\text{Tb}_{1-a}\text{Eu}_a\text{Si}_3\text{O}_9$ com detecção na transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ (610 nm) do Eu^{3+} . (b) Espectros de emissão à temperatura ambiente, para as mesmas amostras, com excitação a 377 nm (nível $^5\text{D}_3$ do Tb^{3+}).

Os resultados apresentados demonstram claramente a existência de uma eficiente transferência de energia dos iões Tb^{3+} para Eu^{3+} nas amostras mistas do tipo $\text{Na}_3\text{Tb}_{1-a}\text{Eu}_a\text{Si}_3\text{O}_9$. A presença de vários lantanídeos num mesmo cristal, quer nestas amostras quer nas amostras $\text{Na}_3\text{Y}_{1-a}(\text{Tm}, \text{Tb}, \text{Eu})_a\text{Si}_3\text{O}_9$, fica também demonstrada, uma vez que a transferência de energia entre dois lantanídeos apenas é possível se estes se encontrarem num mesmo cristal e a uma distância relativamente reduzida (alguns Å). A transferência de energia entre os iões Tb^{3+} e Eu^{3+} é significativamente eficiente, tendo em consideração a coordenação e o ambiente local dos lantanídeos na estrutura de $\text{Na}_3\text{MSi}_3\text{O}_9$.

(figura 7.19). Os elementos metálicos (Ln, Y), como já referido, encontram-se nesta estrutura isolados uns dos outros por tetraedros SiO_4 , com distâncias mínimas entre si de 5.221 e 5.224 Å para os pares $\text{Y}_3\text{-Y}_2$ e $\text{Y}_1\text{-Y}_4$, respectivamente. As distâncias mínimas $\text{Y}_3\text{-Y}_{1,4}$ e $\text{Y}_2\text{-Y}_{1,4}$ variam entre 5.3 e 5.4 Å.

A transferência de energia de um sensibilizador para um activador pode ocorrer via interacção de troca directa, para a qual é necessária uma sobreposição orbital significativa, ou por interacção multipolar. Tendo em consideração que os octaedros MO_6 de $\text{Na}_3\text{MSi}_3\text{O}_9$ se encontram isolados por tetraedros SiO_4 a uma distância M—M mínima de 5.2 Å, não é provável a ocorrência de interacções de troca directa [17,18]. Assim, será mais provável que o mecanismo responsável pela eficiente transferência de energia seja de natureza multipolar.

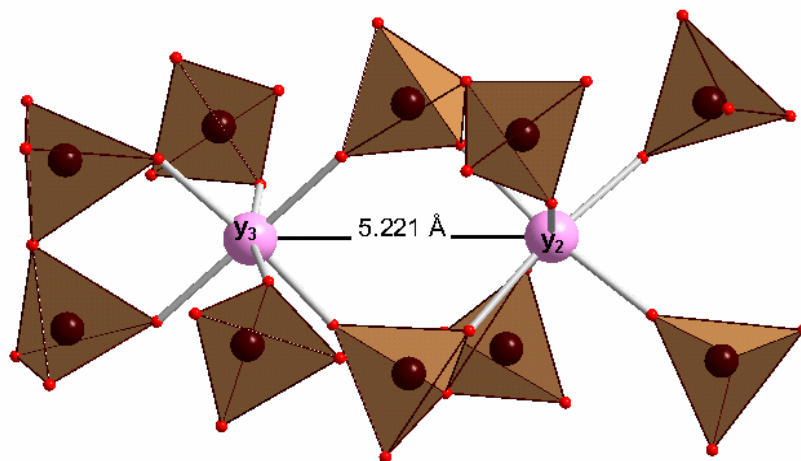


Figura 7.19 – Coordenação e ambiente local de dois íons Y^{3+} em $\text{Na}_3\text{YSi}_3\text{O}_9$.

7.5.6 – Medidas de tempo de vida

A figura 7.20 apresenta os tempos de vida experimentais, obtidos para as emissões de Tm^{3+} , Tb^{3+} e Eu^{3+} à temperatura ambiente, em função da concentração do respectivo lantanídeo nas amostras $\text{Na}_3\text{Y}_{1-a}\text{Ln}_a\text{Si}_3\text{O}_9$ ($\text{Ln}=\text{Tm}$, Tb ou Eu). Para os quatro sítios de lantanídeo distintos presentes na estrutura de $\text{Na}_3\text{YSi}_3\text{O}_9$, considerando o espectro de emissão de $\text{Na}_3\text{Y}_{0.8}\text{Eu}_{0.2}\text{Si}_3\text{O}_9$ (figura 7.14), apenas são detectados dois tempos de vida diferentes para todas as amostras analisadas. Estes tempos de vida foram determinados ajustando os dados experimentais à seguinte expressão bi-exponencial:

$I_{\text{exp}}(t) = K + I_{0_R} e^{-t/\tau_R} + I_{0_L} e^{-t/\tau_L}$, onde I_{0_R} e I_{0_L} são, respectivamente, os valores da intensidade da componente rápida e lenta em $t = 0$ s, e τ_R e τ_L são os tempos de vida da componente rápida e lenta. Os tempos de vida para estas amostras (figura 7.20 e tabela 7.4) diminuem quase linearmente com o aumento da concentração do lantanídeo opticamente activo. Os tempos de vida rápido e lento (τ_R e τ_L) são reduzidos, respectivamente, a 31 e 38% para Tm^{3+} ($a=0.02$ a 0.15), 60 e 77% para Eu^{3+} ($a=0.1$ a 0.8), 82 e 84% para Tb^{3+} ($a=0.1$ a 1). Nas amostras mistas Tb/Eu observa-se uma redução significativa nos tempos de vida do Tb^{3+} , devido à transferência de energia para Eu^{3+} (tabela 7.4). A ligeira redução do tempo de vida do Tb^{3+} na amostra mista $\text{Na}_3(\text{Y}_{0.915}\text{Tm}_{0.02}\text{Tb}_{0.04}\text{Eu}_{0.025})\text{Si}_3\text{O}_9$, mostra que apesar da diluição dos vários lantanídeos ainda é possível alguma transferência de energia do Tb^{3+} para o Eu^{3+} .

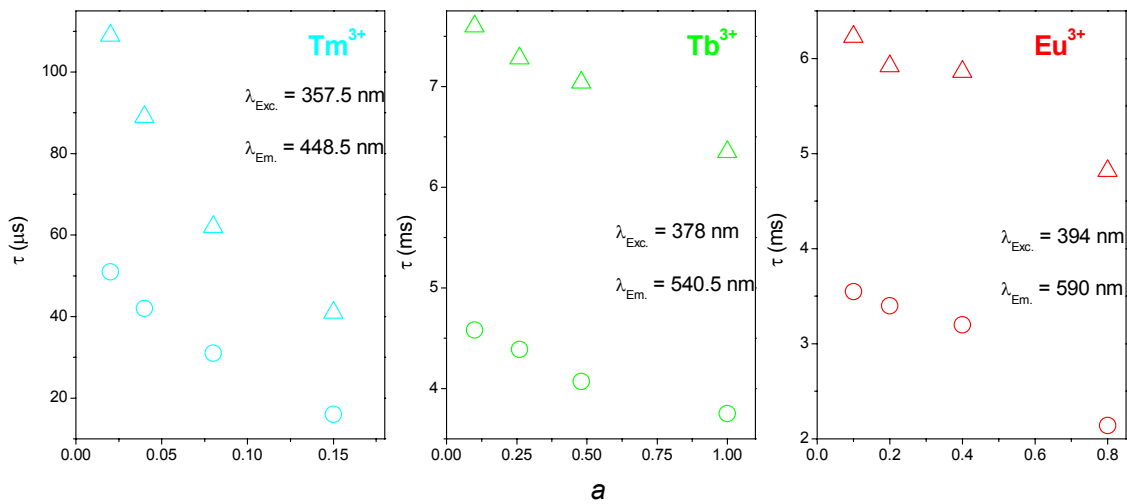


Figura 7.20 – Tempos de vida experimentais das emissões de Tm^{3+} , Tb^{3+} e Eu^{3+} em função das respectivas concentrações, a em $\text{Na}_3\text{Y}_{1-a}\text{Ln}_a\text{Si}_3\text{O}_9$ ($\text{Ln}=\text{Tm, Tb ou Eu}$). Os triângulos e os círculos representam, respectivamente, o tempo de vida longo e curto.

Uma definição operacional simples da probabilidade de transferência de energia entre um dador e um aceitador, em termos de tempos de vida, é $P_{d \rightarrow a} = (1/\tau) - (1/\tau_0)$, onde τ e τ_0 são os tempos de vida do dador na presença e ausência do aceitador de energia [17]. Nas amostras $\text{Na}_3\text{Tb}_{1-a}\text{Eu}_a\text{Si}_3\text{O}_9$, para o tempo de vida longo, $P_{\text{Tb} \rightarrow \text{Eu}}$ é 1.48 ($a=0.1$) e 2.65 ms^{-1} ($a=0.2$), considerando $\tau_0 = 7.6 \text{ ms}$ (τ do Tb^{3+} na amostra $\text{Na}_3\text{Y}_{0.9}\text{Tb}_{0.1}\text{Si}_3\text{O}_9$). A correspondente eficiência da transferência, $\eta_{\text{Tb} \rightarrow \text{Eu}} = (1 - \tau/\tau_0)$, para

estas amostras é muito elevada, 0.92 e 0.95, $a=0.1$, 0.2, respectivamente. Por outro lado a probabilidade máxima de transferência de energia entre os iões Tb^{3+} (amostra $Na_3TbSi_3O_9$), para o tempo de vida longo, $P_{Tb \rightarrow Tb} = 0.03$, e a correspondente eficiência da transferência, $\eta_{Tb \rightarrow Tb} = 0.16$, são muito reduzidas.

Tabela 7.4– Tempos de vida experimentais à temperatura ambiente das emissões visíveis das diferentes amostras, e/ou diferentes lantanídeos, nas condições indicadas.

Na₃Y_{1-a}Ln_aSi₃O₉					Na₃Tb_{1-a}Eu_aSi₃O₉				
Ln=Tm ($\lambda_{Exc.}$ = 357 nm; $\lambda_{Em.}$ =447 nm)					Eu ($\lambda_{Exc.}$ = 394 nm; $\lambda_{Em.}$ =590 nm)				
<i>a</i>	τ_1 (μ s)		τ_2 (μ s)		<i>a</i>	τ_1 (ms)		τ_2 (ms)	
0.02	51	± 1	109	± 2	0.1	4.33	± 0.03	6.41	± 0.05
0.04	42	± 1	89	± 2	0.2	3.65	± 0.03	5.75	± 0.03
0.08	31	± 1	62	± 2	Tb ($\lambda_{Exc.}$ = 378 nm $\lambda_{Em.}$ =540.5 nm)				
0.15	16	± 1	41	± 1	<i>a</i>	τ_1 (ms)		τ_2 (ms)	
Ln=Tb ($\lambda_{Exc.}$ = 377 nm; $\lambda_{Em.}$ =540.5 nm)					0.1	0.36	± 0.04	0.62	± 0.01
<i>a</i>	τ_1 (ms)		τ_2 (ms)		0.2	0.19	± 0.01	0.36	± 0.01
0.1	4.58	± 0.06	7.60	± 0.06	Na₃(Y_{0.915}Tm_{0.02}Tb_{0.04}Eu_{0.025})Si₃O₉				
0.26	4.39	± 0.05	7.28	± 0.04	Tm ($\lambda_{Exc.}$ = 377 nm; $\lambda_{Em.}$ =540.5 nm)				
0.48	4.07	± 0.05	7.04	± 0.04	τ_1 (μ s)		τ_2 (μ sec)		
1	3.75	± 0.03	6.35	± 0.06	43		± 1		
Ln=Eu ($\lambda_{Exc.}$ = 394 nm; $\lambda_{Em.}$ =590 nm)					Tb ($\lambda_{Exc.}$ = 378 nm; $\lambda_{Em.}$ =540.5 nm)				
<i>a</i>	τ_1 (ms)		τ_2 (ms)		τ_1 (ms)		τ_2 (ms)		
0.1	3.55	± 0.03	6.23	± 0.05	3.41		± 0.02		
0.2	3.4	± 0.03	5.92	± 0.05	Eu ($\lambda_{Exc.}$ = 394 nm; $\lambda_{Em.}$ =590 nm)				
0.4	3.2	± 0.03	5.86	± 0.03	τ_1 (ms)		τ_2 (ms)		
0.8	2.14	± 0.03	4.82	± 0.05	3.65		± 0.02		
					6.87		± 0.06		

O facto de apenas dois dos quatro tempos de vida esperados serem detectados sugere que alguns dos valores são semelhantes, não sendo distinguíveis com as condições experimentais usadas. Na estrutura de $Na_3YSi_3O_9$, três dos octaedros YO_6 têm comprimentos médios de ligação Y—O semelhantes (2.248-2.253 Å) enquanto que para o quarto este valor é ligeiramente superior (2.273 Å). Uma vez que as amostras $Na_3Y_{1-a}Ln_aSi_3O_9$ (Ln=Tm, Tb ou Eu) e $Na_3YSi_3O_9$ são isoestruturais, podemos atribuir o tempo de vida mais curto ao ião M^{3+} com comprimentos de ligação M—O médios maiores. Como todos os sítios possuem uma coordenação igual (número e tipo de ligandos igual),

uma ligação mais longa corresponde a uma menor covalência e a um ambiente local menos rígido [19,20]. Assim, os três sítios com comprimentos médios de ligação muito semelhantes (e menores) poderão ter tempos de vida idênticos e mais longos. Esta atribuição é confirmada pelos espectros de emissão resolvidos no tempo da transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ do Eu^{3+} para a amostra $\text{Na}_3\text{Y}_{0.2}\text{Eu}_{0.8}\text{Si}_3\text{O}_9$ com diferentes tempos de atraso (figura 7.21). De acordo com Horrocks e colaboradores [21] (exposto no capítulo 4), considerando um número de coordenação constante e o mesmo tipo de ligantes (no nosso caso O^{2-}), o centro associado à banda de menor energia (deslocada para o vermelho, maior ΔE) da transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ possui uma ligação $\text{Eu}-\text{O}$ mais covalente, enquanto que o centro associado à banda de maior energia (deslocada para o azul, menor valor para ΔE) possui uma ligação mais iônica. Assim o centro de Eu^{3+} com a ligação $\text{Eu}-\text{O}$ média mais longa (menos covalente) é identificado com a transição a maior energia (máximo a 579.5 nm) e corresponde-lhe, claramente o tempo de vida mais rápido. Os restantes centros identificam-se com a transição a menor energia (máximo a 580.7 nm) à qual corresponde o tempo de vida longo característico de ambientes mais covalentes. A não resolução dos quatro sítios de Eu^{3+} a partir de espectros de emissão resolvidos no tempo é devida à reduzida intensidade da transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$.

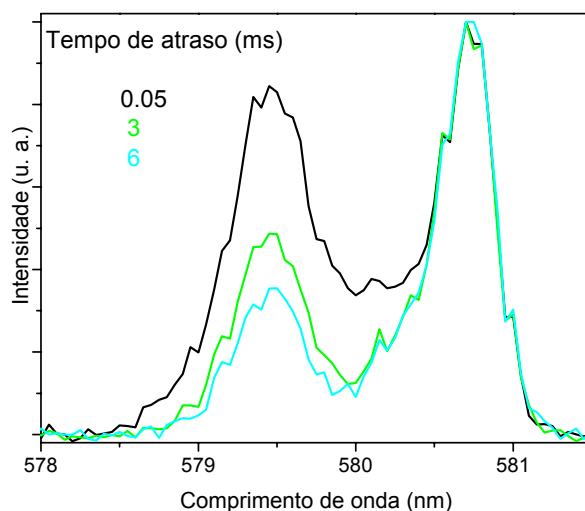


Figura 7.21 – Espectros de emissão resolvidos no tempo à temperatura ambiente para a amostra $\text{Na}_3\text{Y}_{0.2}\text{Eu}_{0.8}\text{Si}_3\text{O}_9$ com diferentes tempos de atraso.

7.6 – Luminescência no infravermelho

7.6.1 – Emissão de $\text{Na}_3\text{Y}_{1-a}\text{Tm}_a\text{Si}_3\text{O}_9$ no infravermelho

A figura 7.22 mostra o espectro de absorção, à temperatura ambiente, da amostra $\text{Na}_3\text{TmSi}_3\text{O}_9$ na região do visível e infravermelho próximo. As linhas finas observadas são atribuídas a transições intra-configuracionais $4f^{12} \rightarrow 4f^{12}$ entre os níveis $^3\text{H}_6$ e $^1\text{D}_2$, $^1\text{G}_4$, $^3\text{F}_{2,3}$, $^3\text{H}_4$ do Tm^{3+} .

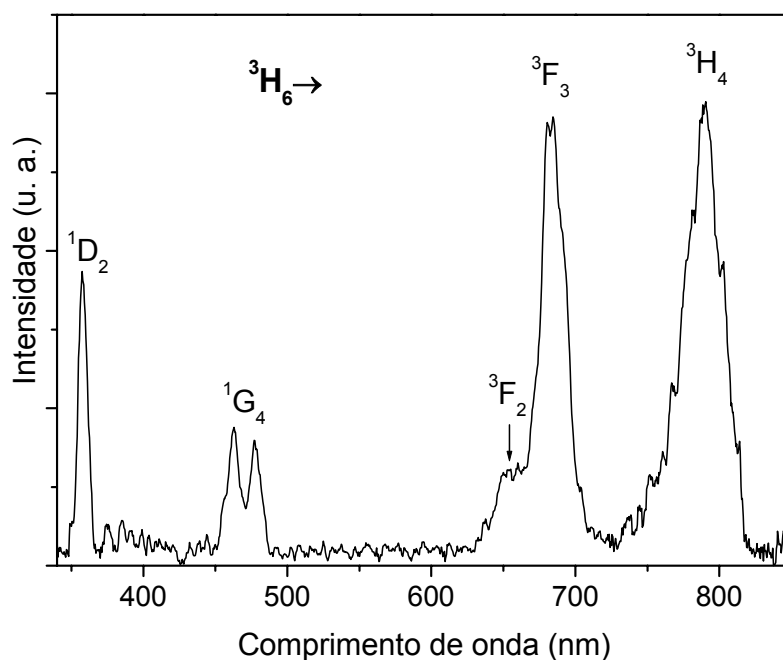


Figura 7.22 – Espectro de absorção à temperatura ambiente de $\text{Na}_3\text{TmSi}_3\text{O}_9$.

Os materiais $\text{Na}_3\text{Y}_{1-a}\text{Tm}_a\text{Si}_3\text{O}_9$, para além da emissão azul, apresentam emissão à temperatura ambiente numa banda alargada do infravermelho, entre 1200 e 1600 nm, que abrange as diversas bandas de transmissão com possibilidade de serem usadas nas fibras ópticas de sílica actualmente utilizadas nos sistemas avançados de telecomunicações, *O* (“*original*”, 1260-1360 nm), *E* (“*extended*”, 1360-1460 nm), *S* (“*short*”, 1460-1530), e *C* (“*conventional*”, 1530-1565). Por exemplo, o espectro de $\text{Na}_3\text{TmSi}_3\text{O}_9$ (figura 7.23a) consiste em duas séries de linhas de emissão na região das bandas *E*, *S*, e *C* atribuídas, respectivamente, às transições $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{F}_4$ (máximo a *ca.* 1430 nm). Com o aumento da temperatura, de 75 para 300 K, observa-se um alargamento gradual nas componentes de Stark, e a intensidade integrada da transição diminui *ca.* 62%.

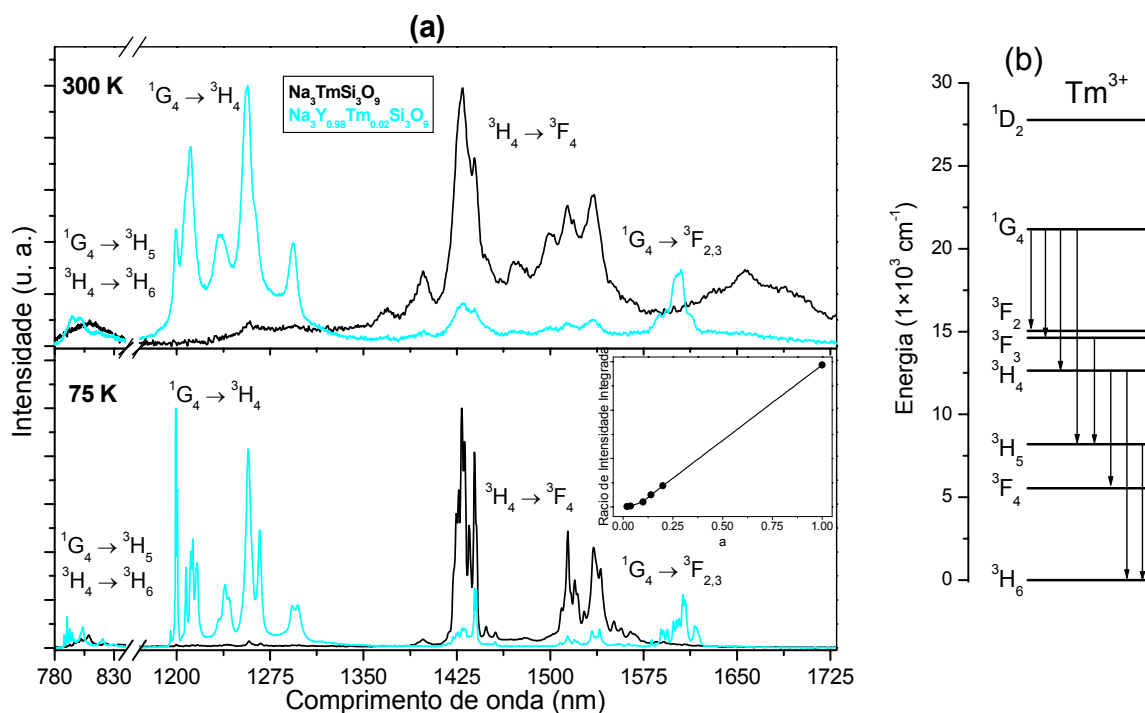


Figura 7.23 – (a) Espectros de emissão no infravermelho de $\text{Na}_3\text{TmSi}_3\text{O}_9$ e $\text{Na}_3\text{Y}_{0.98}\text{Tm}_{0.02}\text{Si}_3\text{O}_9$, com excitação a 476.5 nm coletados a 75 e 300 K. O gráfico inserido mostra a variação do rácio entre as intensidades integradas a 75 K das bandas *E*, *S*, *C* ($^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{F}_4$), e *O* ($^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{H}_4$). (b) Diagrama de energias do ião Tm^{3+} justificando a atribuição das transições observadas.

A intensidade relativa da transição $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{F}_4$ decresce com a diminuição do conteúdo de Tm^{3+} e a transição $^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{H}_4$, na região da banda *O*, passa a dominar a emissão no infravermelho destas amostras (figura 7.23a). Claramente com o aumento da substituição isomórfica de Y^{3+} por Tm^{3+} observa-se um aumento da intensidade das transição $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{F}_4$ e, simultaneamente, uma supressão da emissão da transição $^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{H}_4$ no infravermelho. Como mostra o gráfico inserido na figura 7.23a, o rácio entre as intensidades integradas das transições na região das bandas *E*, *S*, e *C* e das transições na região da banda *O* aumenta linearmente com o aumento do conteúdo de Tm^{3+} . Desta forma, a emissão no infravermelho destes materiais pode ser facilmente ajustada controlando o conteúdo de Tm^{3+} nas amostras. No diagrama da figura 7.23b são representadas as transições radiativas no infravermelho observadas para os diferentes materiais.

Uma vez que as linhas a *ca.* 800 nm, correspondentes à transição $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$, apresentam uma intensidade relativa muito baixa o canal de decaimento radiativo

preferencial do nível 3H_4 é a transição $^3H_4 \rightarrow ^3F_4$. De acordo com a teoria de Judd-Ofelt, este resultado é totalmente inesperado uma vez que o rácio “*branching*” da transição $^3H_4 \rightarrow ^3H_6$ é cerca de onze vezes superior ao valor típico para a transição $^3H_4 \rightarrow ^3F_4$ [22]. A supressão da emissão espontânea $^3H_4 \rightarrow ^3H_6$ é essencial para evitar perdas a comprimentos de onda não desejados, pois pode permitir aumentar significativamente a performance de amplificação destas fibras na região da banda *S*. Nos amplificadores de fibra óptica dopados com túlio, actualmente usados, este aumento de desempenho é normalmente conseguido promovendo uma inversão de população bombeando a energia do nível 3F_4 a um nível superior, por conversão, usando a exposição constante a um laser de 1.06 μm . Alternativamente, a inversão de população e, a obtenção de amplificação, pode ser estimulada permitindo a relaxação mais rápida do nível 3F_4 através de transferência de energia para iões Ho^{3+} ou Nd^{3+} incorporados [22].

A utilização de uma fonte de excitação menos energética para obter a emissão no infravermelho, nos materiais $\text{Na}_3\text{Y}_{1-a}\text{Tm}_a\text{Si}_3\text{O}_9$ poderá resultar num incremento significativo da contribuição da emissão correspondente à banda *S* (transição $^3H_4 \rightarrow ^3F_4$), uma vez que, nomeadamente, a transição $^1G_4 \rightarrow ^3H_4$ pode dessa forma ser suprimida. Assim, os materiais estudados contendo Tm^{3+} demonstram ter propriedades ópticas interessantes e necessárias para uma nova geração de amplificadores de fibra óptica.

7.6.2 – Emissão de $\text{Na}_3\text{Y}_{1-a}\text{Er}_a\text{Si}_3\text{O}_9$ no infravermelho

A figura 7.24 apresenta o espectro de excitação na região do visível de $\text{Na}_3\text{ErSi}_3\text{O}_9$, a 14 e 300 K, monitorando a emissão no infravermelho a 1537.5 nm. As linhas finas observadas são atribuídas a transições intra- $4f^{11}$ entre os níveis $^4I_{15/2}$ e $^4F_{9/2,7/2,5/2,3/2}$, $^4S_{3/2}$, $^2H_{11/2,9/2}$, $^4G_{11/2}$ e $^2K_{15/2}$ de Er^{3+} . A banda lateral na região de maior energia da transição $^4I_{15/2} \rightarrow ^4F_{7/2}$ ($\Delta J=4$) está associada a uma componente vibrónica de Stokes assistida por fonões [23,24]. A presença destas bandas laterais viola as regras de selecção provenientes da aproximação teórica à intensidade das linhas vibrónicas nos iões lantanídeo [25-28]. Violações das regras de selecção similares, geralmente associadas a modos de vibração inactivos no infravermelho foram anteriormente observadas para o Pr^{3+} ($^3H_4 \rightarrow ^3P_0$) [24], Eu^{3+} ($^7F_0 \rightarrow ^5D_4$) [25], e Tm^{3+} ($^1D_2 \rightarrow ^3H_6$) [27,28].

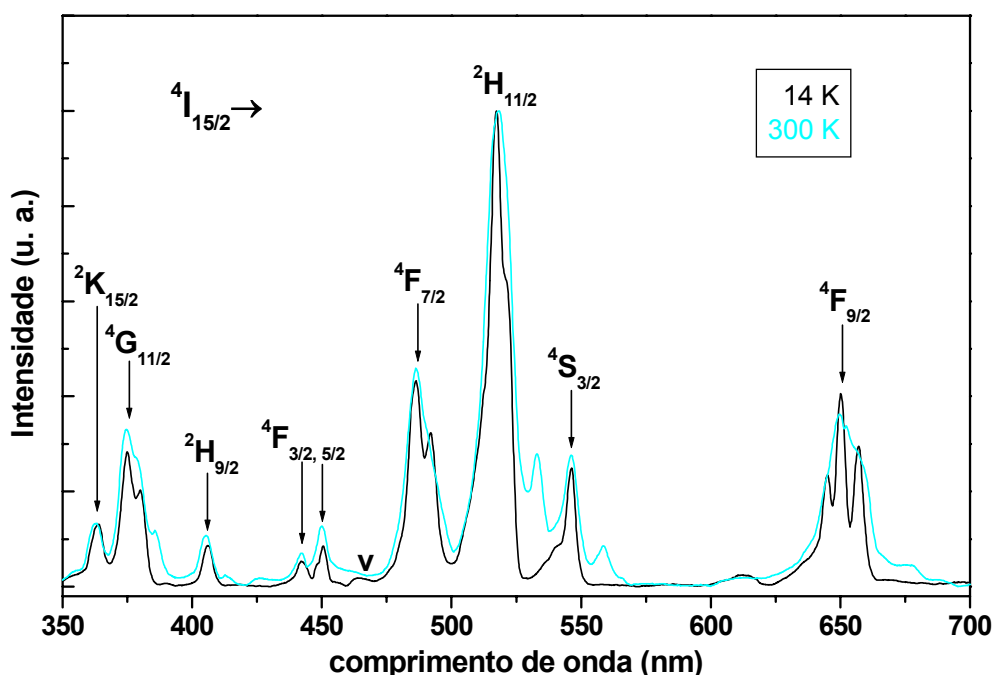


Figura 7.24 – Espectro de excitação monitorizado a 1537.5 nm de $\text{Na}_3\text{ErSi}_3\text{O}_9$.

A energia do fonão correspondente à banda lateral observada é estimada pela diferença entre a sua energia e a da transição electrónica correspondente. O valor assim obtido, *ca.* $1041 \pm 20 \text{ cm}^{-1}$, está associado ao modo activo de Raman localizado a *ca.* 1022 cm^{-1} e atribuído a modos de elongação Si—O—M ($M=\text{Y, Ln}$) [29]. Esta banda de Raman foi associada a unidades SiO_4 ligadas a MO_6 , formando unidades $\text{O}_3\text{Si—O—M}$ com uma ligação Si—O curta e onde a ligação O—M pode ser comparada a uma ligação não ligante [29].

O parâmetro de acoplamento electrão – fonão, g , é uma medida relativa da intensidade da linha lateral vibrónica e pode ser determinado calculando o rácio entre a linha vibrónica e a electrónica associada, $g = \int I_{PSB}(w)dw / \int I_{PET}(w)dw$, onde I_{PSB} é a intensidade da banda lateral vibrónica e I_{PET} é a intensidade da transição electrónica [30-32]. O valor obtido, *ca.* 0.03, é inferior, em uma ordem de grandeza, aos valores obtidos por Soga e colaboradores [30] e Ribeiro e colaboradores [31], para vidros dopados com Eu^{3+} , mas semelhante aos valores indicados por Dejneka e colaboradores [32] para vidros fluorados dopados com Eu^{3+} .

A figura 7.25 apresenta o espectro de emissão no infravermelho de $\text{Na}_3\text{ErSi}_3\text{O}_9$, colectado a 4.2 e 300 K, com excitação a 488 nm. As linhas de emissão observadas são

atribuídas a transições intra- $4f^{11}$ entre o nível $^4I_{13/2}$ do primeiro estado excitado e o nível $^4I_{15/2}$ do estado fundamental do Er^{3+} . Espectros de emissão similares são obtidos usando diferentes comprimentos de onda de excitação, como por exemplo 514.5 nm.

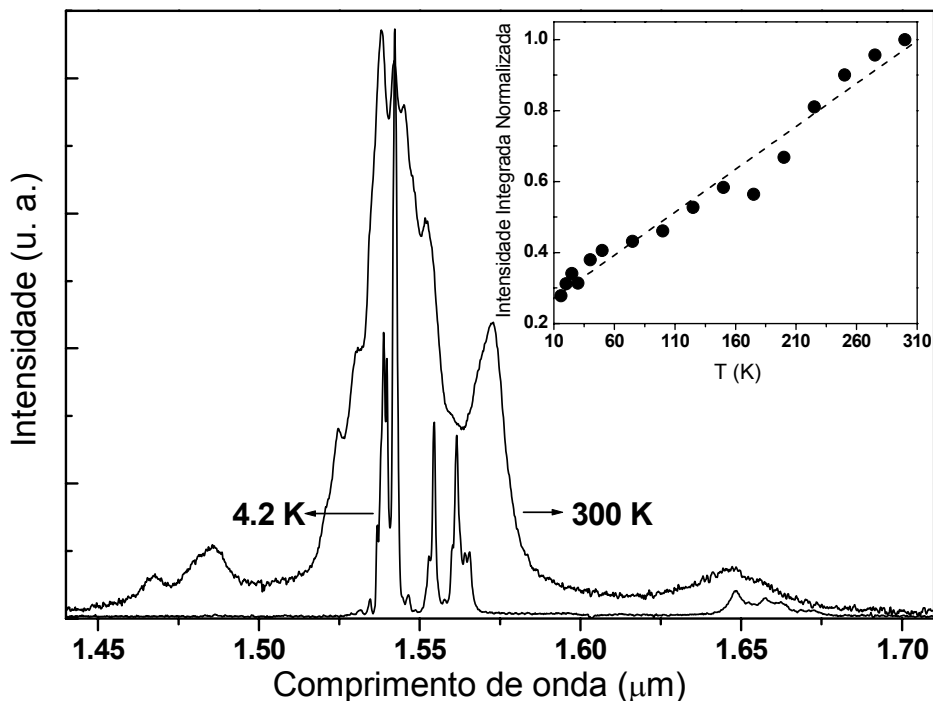


Figura 7.25 – Espectro de emissão no infravermelho de $Na_3ErSi_3O_9$ com excitação a 488 nm registado a 14 e 300 K. O gráfico inserido mostra a intensidade integrada da emissão a 1.54 μm em função da temperatura (potência de excitação de 100 mW). A linha a tracejado é apenas um guia para os olhos.

O espectro de emissão a 4.2 K apresenta uma estrutura fina para a transição $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$, devido ao efeito do campo local, com 32 componentes de Stark bem definidas (figura 7.26). Este número de componentes de Stark está de acordo com a presença de quatro sítios de Er^{3+} , opticamente activos, na estrutura de $Na_3ErSi_3O_9$, com simetria inferior à cúbica (8 componentes por Er^{3+}), como indicado pelo grupo espacial cristalográfico $P2_12_12_1$ [2]. A análise da curva correspondente à emissão da transição $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ a 4.2 K foi efectuada por o ajuste de funções Gaussianas. Devido à complexidade do problema (elevado número de componentes) foi necessário dividir a curva em várias secções. As energias calculadas desta forma para as 32 componentes de Stark são apresentadas na tabela 7.5. As duas energias destacadas com um asterisco

correspondem aos valores determinados directamente a partir do espectro de emissão, uma vez que a diminuta intensidade destas não permite um ajuste razoável.

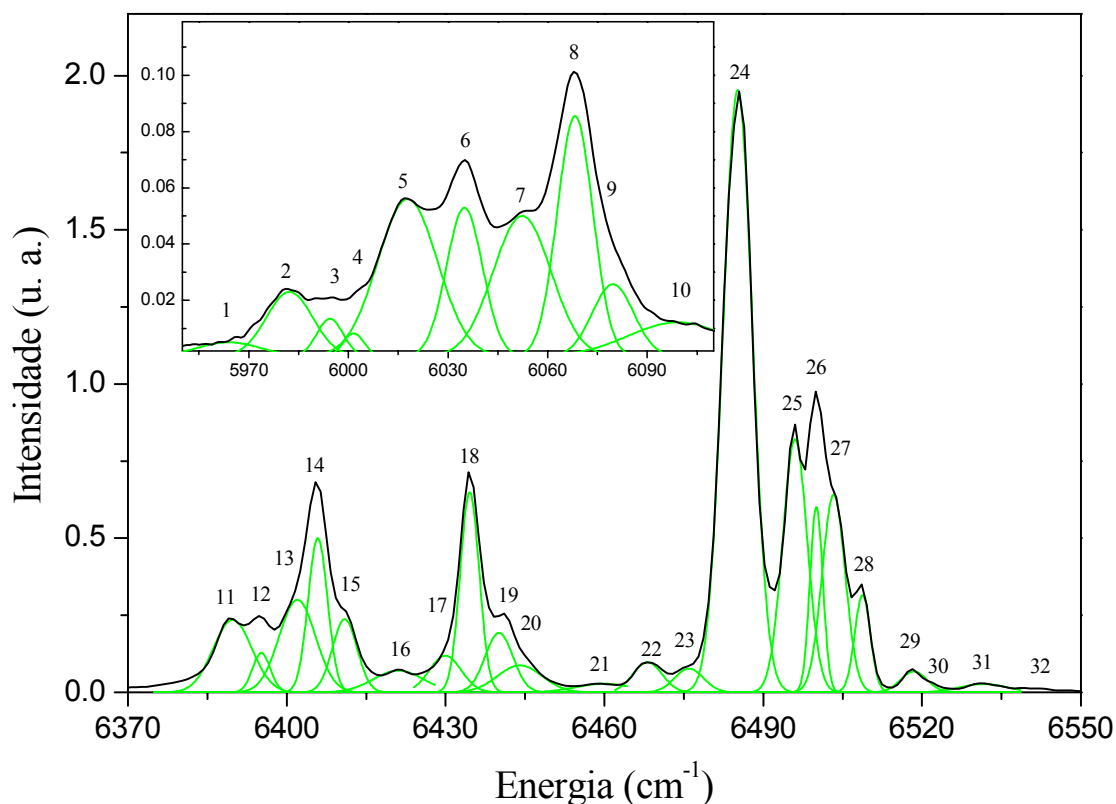


Figura 7.26 – Estrutura do campo local de Stark da transição $^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ de $\text{Na}_3\text{ErSi}_3\text{O}_9$, a 4.2 K e com excitação a 488 nm, mostrando as 32 linhas correspondentes aos 4 sítios de Er^{3+} distintos.

A intensidade integrada da transição $^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ (excitação a 488 nm) diminui *ca.* 70% com a diminuição da temperatura de 300 para 14 K (inserção da figura 7.25). Um comportamento semelhante é observado para outros comprimentos de onda de excitação correspondentes a outros níveis intra- $4f^{11}$, tal como 514.5 ($^2\text{H}_{11/2}$). Esta dependência com a temperatura é oposta ao comportamento observado noutros materiais siliciosos, tais como sílica cristalina dopada com Er^{3+} [33,34], filmes de SiO_2 dopados com Er^{3+} contendo nanocristais de silício [35] e sílica porosa dopada com Er^{3+} [34,36], e outros como filmes finos de perovskite $\text{La}_{0.55}\text{Er}_{0.05}\text{Ca}_{0.4}\text{MnO}_3$ [37]. De facto esta forma de dependência da emissão com a temperatura é muito invulgar: que seja do nosso conhecimento, apenas um trabalho recente relata um comportamento similar para a electroluminescência do Er^{3+} a 1.54 μm , explicada em termos de recombinações de Auger [38]. Nas amostras de narsarsukite dopadas com Er^{3+} a intensidade integrada da fotoluminescência também

aumentava com a temperatura, mas está relacionado com excitação nas bandas anti-Stokes assistidas por fonão [39,40]. Em contraste, para $\text{Na}_3\text{ErSi}_3\text{O}_9$, a excitação na banda vibrónica de Stokes assistida por fonão da transição $^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^4\text{F}_{7/2}$, origina uma diminuição da intensidade integrada da emissão a $1.54 \mu\text{m}$ com o aumento da temperatura. Posteriormente a este trabalho detectamos este comportamento de aumento da intensidade integrada da emissão do Er^{3+} com a temperatura noutros silicatos contendo Er^{3+} , nomeadamente no Er-AV9 desidratado e vidro obtido deste por tratamento térmico a temperaturas superiores a 1123 K (Capítulo 4 desta tese) [41].

Tabela 7.5– Energias obtidas para o ajuste das 32 componentes de Stark dos quatro sítios de Er^{3+} de $\text{Na}_3\text{ErSi}_3\text{O}_9$.

N.º Pico	Energia (cm^{-1})	N.º Pico	Energia (cm^{-1})	N.º Pico	Energia (cm^{-1})
1	5964.0 ± 5.9	12	6395.2 ± 0.5	23	6476.0 ± 1.0
2	5982.3 ± 0.6	13	6402.0 ± 4.0	24	6485.2 ± 0.0
3	5994.5 ± 0.7	14	6405.9 ± 0.2	25	6496.0 ± 0.1
4	6001.6 ± 0.9	15	6410.9 ± 0.7	26	6500.0 ± 0.1
5	6017.8 ± 0.1	16	6421.1 ± 1.0	27	6503.3 ± 0.5
6	6035.0 ± 0.1	17	6430.0 ± 0.8	28	6508.8 ± 0.3
7	6052.3 ± 0.2	18	6434.6 ± 0.0	29	6518.4 ± 0.6
8	6068.3 ± 0.1	19	6440.1 ± 0.2	30	$6521.8 *$
9	6079.7 ± 0.8	20	6444.0 ± 9.5	31	6531.6 ± 2.2
10	6099.2 ± 1.4	21	6459.9 ± 1.1	32	$6542.0 *$
11	6389.8 ± 0.5	22	6468.1 ± 0.8		

* ver comentário no texto

Na discussão do crescimento da intensidade integrada da transição $^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ é necessário ter em consideração a possível dependência com a temperatura da secção eficaz de absorção da amostra a um determinado comprimento de onda. Uma vez que, em geral, a secção eficaz de absorção varia com a temperatura, o incremento da emissão a $1.54 \mu\text{m}$ entre 14 e 300 K poderia ser apenas o resultado de um simultâneo aumento da secção eficaz de absorção. Medir a secção eficaz de absorção de uma amostra cristalina não é uma tarefa trivial pois é difícil calcular o caminho óptico efectivo. Assim, a dependência com a temperatura da secção eficaz de absorção foi estimada usando a luz reflectida pela amostra. Apesar destas medidas não permitirem determinar directamente a secção eficaz de absorção, os valores obtidos são proporcionais a esta. Além disso, a determinação da

intensidade integrada da luz reflectida pela amostra permite avaliar quantitativamente qualquer alteração na secção eficaz de absorção induzida pelo aumento da temperatura.

Nas experiências efectuadas fixamos o comprimento de onda de excitação em 488 nm (comprimento de onda de excitação usado no estudo da intensidade integrada da transição $^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$, inserido na figura 7.25) e colectamos a emissão entre 470 e 500 nm. Todas as condições experimentais, tais como a posição da amostra, geometria óptica e a abertura das janelas dos monocromadores foram mantidas constantes entre 14 e 300 K. De forma a assegurar que a múltipla dispersão entre os grãos da amostra não afectasse significativamente o percurso óptico efectivo, as amostras microcristalinas foram submetidas a alta pressão (10^8 Kg/m^2) obtendo-se pastilhas do material. A intensidade integrada da luz reflectida pela amostra apresenta uma variação máxima de *ca.* 11%, apresentando o valor mínimo a 150 e 200 K (figura 7.27). A secção eficaz de absorção da amostra a 488 nm varia em sentido oposto e proporcionalmente, apresentando valores máximos a 150 e 200 K. Por conseguinte o comportamento da secção eficaz de absorção com a temperatura não explica o aumento contínuo e substancial (333%) da intensidade integrada da emissão de $\text{Na}_3\text{ErSi}_3\text{O}_9$ (inserção da figura 7.25).

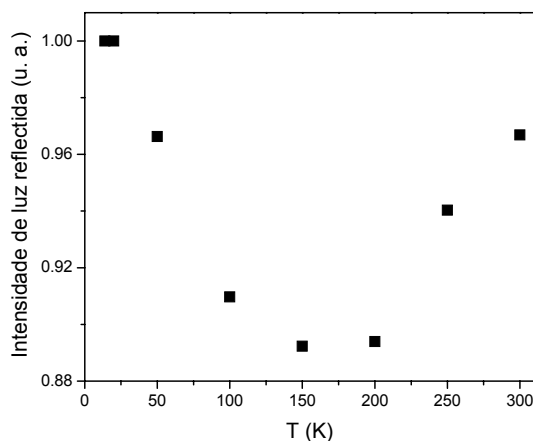


Figura 7.27 – Variação da intensidade integrada da luz reflectida a 488 nm de $\text{Na}_3\text{ErSi}_3\text{O}_9$ com a temperatura.

Factores como (i) a redistribuição da população entre os níveis de Stark do multiplete fundamental ($^4\text{I}_{15/2}$) e/ou do primeiro estado excitado ($^4\text{I}_{13/2}$) com o aumento da temperatura, e (ii) a importância da transferência de energia entre os quatro diferentes tipos de Er^{3+} adjacentes, podem ser relevantes para explicar a dependência observada. Para verificar a segunda hipótese, efectuámos o estudo da intensidade integrada da transição $^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ em função da temperatura para amostras $\text{Na}_3\text{Y}_{1-a}\text{Er}_a\text{Si}_3\text{O}_9$ com diferentes conteúdos de Er^{3+} , uma vez que a transferência de energia depende da concentração dos iões Er^{3+} na amostra. Uma menor concentração de iões Er^{3+} aumenta a distância média entre estes e, por conseguinte, a probabilidade de ocorrer transferência de energia entre si.

Este estudo foi efectuado em condições experimentais idênticas, fixando-se para as diversas amostras a excitação a 514 nm e a potência do laser a 200 mW. Os resultados obtidos mostram que a diminuição da intensidade integrada entre 300 e 77 K, 27%, 42% e 63% para, respectivamente, $a = 0.05$, 0.4 e 1, depende da concentração de Er^{3+} nas amostras. Estas diferenças mostram que a transferência de energia entre iões Er^{3+} é relevante para a dependência observada. As transferências de energia entre iões Er^{3+} não devem ser o único factor responsável pelo aumento da emissão com a temperatura, uma vez que a amostra com menor conteúdo de Er^{3+} ($a = 0.05$), para a qual a transferência de energia deverá ser irrelevante, ainda apresenta um aumento significativo da intensidade integrada da emissão com a temperatura.

A figura 7.28 apresenta os espectros de emissão no infravermelho a 77 K das amostras $\text{Na}_3\text{Y}_{1-a}\text{Er}_a\text{Si}_3\text{O}_9$ ($a = 1, 0.4, 0.05$) com excitação a 514 nm. Todas as amostras apresentam as mesmas componentes correspondentes à emissão dos quatro ambientes de Er^{3+} distintos, com intensidades relativas diferentes, possivelmente devido a diferentes graus de interacção entre iões vizinhos, dependentes da concentração. Facilmente se observa a presença de linhas adicionais para todas as amostras (nomeadamente a energias superiores a 6542 cm^{-1}) relativamente ao observado a 4.2 K (ver tabela 7.5). Estas componentes, identificadas como linhas satélite, aumentam com a temperatura e são normalmente originárias dos níveis de Stark do primeiro estado excitado $^4\text{I}_{13/2}$ de energias superiores, constituindo um exemplo das chamadas “*hot photoluminescence lines*” [42]. Nos espectros da figura 7.28 destaca-se a linha a *ca.* 6350 cm^{-1} (marcada com asterisco), ausente para a amostra com $a = 0.05$. Uma vez que esta componente não aparece a 4.2 K pode ser identificável como sendo uma linha satélite de uma das componentes electrónicas de menor energia, com energia máxima de *ca.* 6100 cm^{-1} (componente 10 da tabela 7.5). Desta forma, a diferença de energia mínima entre a linha satélite e a correspondente electrónica é *ca.* 250 cm^{-1} . A probabilidade de ocorrência desta linha pode ser calculada através da expressão: $\frac{C_J}{C_0} = \frac{g_J}{g_0} \times \exp\left[-\frac{(E_J - E_0)}{kT}\right]$, onde C_J é a população de um qualquer nível $^{2S+1}L_J$, C_0 é a população do estado fundamental, $g_J = 2J + 1$ e g_0 são, respectivamente, a degenerescência do nível J e do estado fundamental, E_J e E_0 são, respectivamente, a energia do nível J e do fundamental, k é a constante de Boltzmann e T a temperatura absoluta [43]. O valor obtido para a probabilidade de uma linha satélite

ocorrer a 77 K com uma diferença de energia de 250 cm^{-1} é de *ca.* 1%, e por isso esta linha não deveria aparecer a esta temperatura com a intensidade observada. A mesma linha apenas aparece para a amostra com $a = 0.05$ a 100 K (probabilidade de *ca.* 3%) atingindo a intensidade relativa da amostra com $a = 1$ a 77 K apenas a 140 K (inserção da figura 7.28) quando a probabilidade é de *ca.* 8%. Assim, o aumento da concentração de Er^{3+} favorece o aparecimento das linhas satélite a temperaturas inferiores, provavelmente devido à ocorrência de transferência de energia entre os íons emissores.

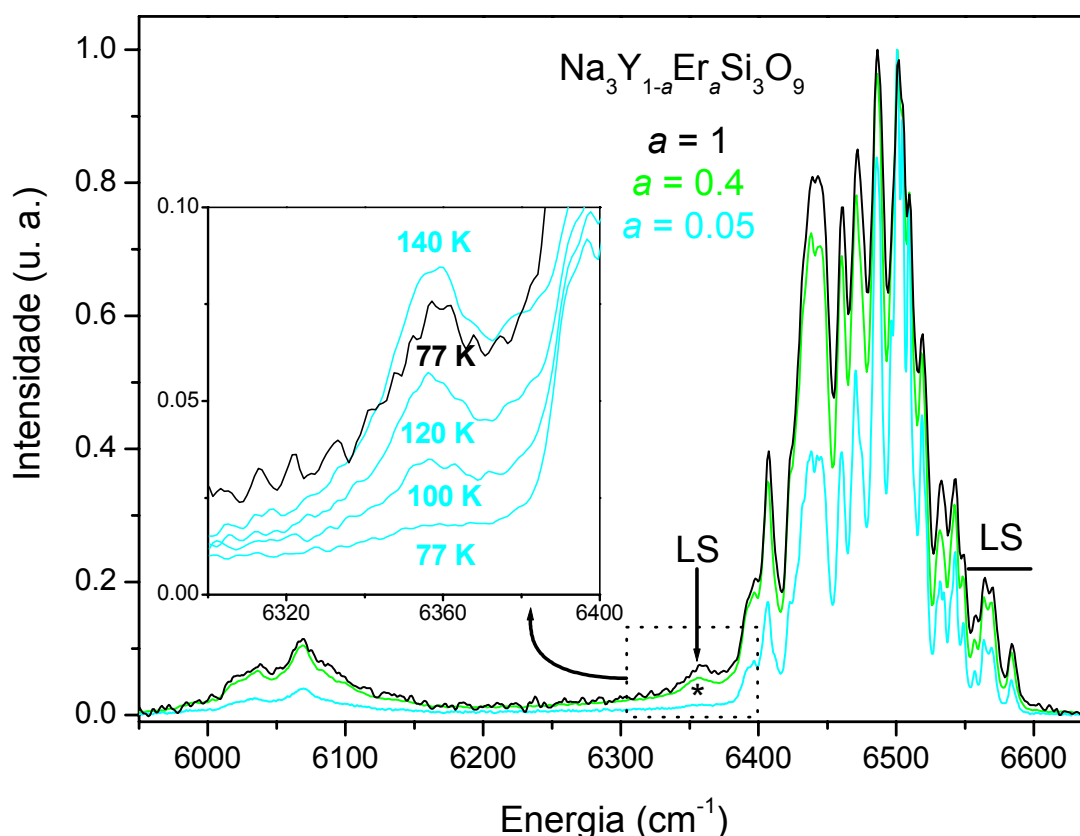


Figura 7.28 – Espectros de emissão de $\text{Na}_3\text{Y}_{1-a}\text{Er}_a\text{Si}_3\text{O}_9$ a 77 K com excitação a 514 nm. Na inserção é apresentada a evolução com a temperatura da emissão da amostra com $a=0.05$, na região seleccionada.

O aparecimento das linhas satélite, com intensidades relativas significativas às temperaturas mais elevadas, devido à redistribuição da população dos diferentes níveis de Stark do estado excitado com a temperatura e o seu favorecimento com a transferência de energia entre íons Er^{3+} vizinhos, são aparentemente os factores preponderantes para o forte aumento da intensidade integrada com a temperatura da emissão no infravermelho de $\text{Na}_3\text{ErSi}_3\text{O}_9$.

A figura 7.29 apresenta o comportamento da intensidade integrada da transição $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ em função da potência de excitação a 300 K para $\text{Na}_3\text{ErSi}_3\text{O}_9$. Verifica-se que a intensidade integrada da fotoluminescência varia linearmente com a potência de excitação até potências superiores a 800 mW, correspondente a uma densidade de potência de *ca.* 16 W/cm^2 . Esta linearidade indica que à medida que a potência de excitação aumenta o número de íons Er^{3+} opticamente activos também aumenta, ou seja a saturação dos centros de Er^{3+} não é relevante para estes níveis, relativamente elevados, de potência. Resultados similares (aproximadamente com o mesmo declive) foram obtidos para diferentes temperaturas, sugerindo que o número de centros de Er^{3+} opticamente activos não depende da temperatura, e por isso o aumento na intensidade integrada da fotoluminescência de $\text{Na}_3\text{ErSi}_3\text{O}_9$ com a temperatura não é induzida pelo aumento do número de centros de Er^{3+} opticamente activos.

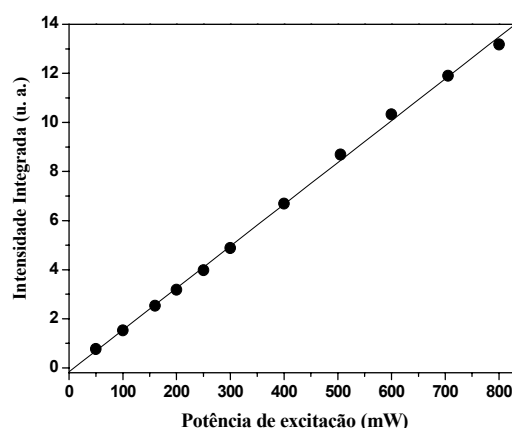


Figura 7.29 – Intensidade integrada da transição $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ em função da potência de excitação a 300 K de $\text{Na}_3\text{ErSi}_3\text{O}_9$ com excitação a 488 nm. A recta a cheio representa o melhor ajuste linear da curva ($r^2 = 0.99$).

Após exposição da amostra de $\text{Na}_3\text{ErSi}_3\text{O}_9$ ao laser de íons de árgon, usado para excitar a emissão de Er^{3+} no infravermelho, observou-se a emissão de duas bandas largas de emissão no visível, entre 350 e 750 nm (figura 7.30). A posição e o comportamento destas bandas com a temperatura, forte aumento da sua intensidade com a diminuição da temperatura, é similar ao das bandas dos titanossilicatos estudadas anteriormente por Rainho e colaboradores [39]. Juntamente com estas bandas de emissão observa-se uma série de linhas finas intra- $4f^{11}$ devido a auto-absorções do Er^{3+} e são atribuídas a transições intra- $4f^{11}$ entre os níveis $^4I_{15/2}$ e $^4F_{9/2,7/2,5/2,3/2}$, $^4S_{3/2}$, $^2H_{11/2,9/2}$, $^4G_{11/2}$, $^2K_{15/2}$ e $^4I_{9/2}$. Amostras que não foram expostas ao laser de íons de árgon não apresentam qualquer emissão no visível. Além disso, a energia e a intensidade da emissão, relativamente às absorções do Er^{3+} , dependem do tempo de exposição ao laser (figura 7.30) e da sua potência. A análise por difracção de raios-X destas amostras emissoras de luz visível, não revelou qualquer

alteração estrutural. A emissão visível destas amostras, analogamente à dos titanossilicatos poderá estar associada a recombinações do tipo electrão-lacuna [39], as quais são possíveis à custa da introdução de pequenos defeitos na rede cristalina, por efeito de ionização com o laser, não detectáveis por difracção de raios-X de pós.

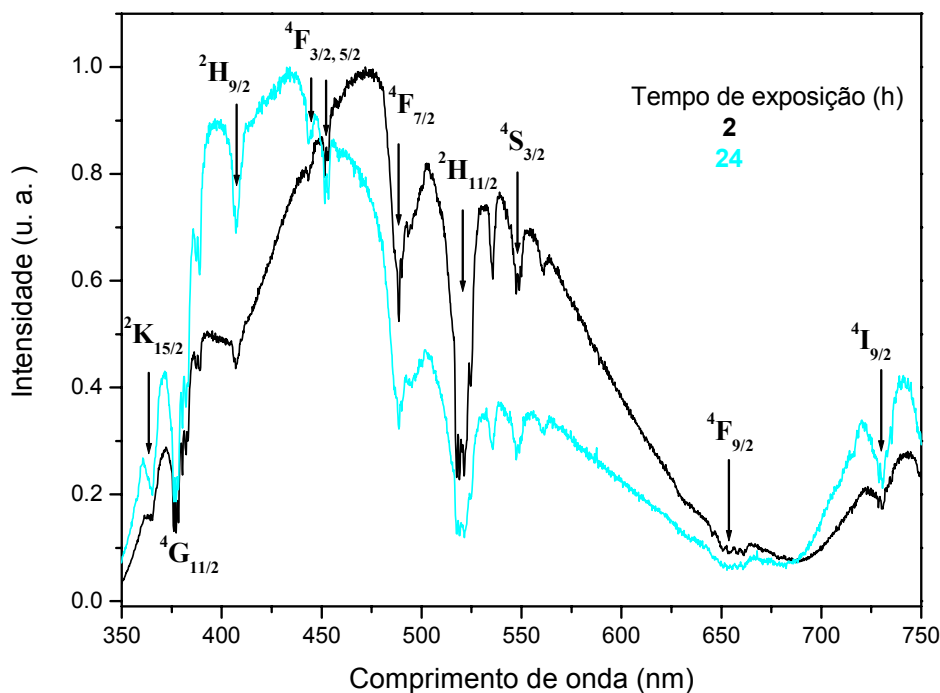


Figura 7.30 – Espectro de emissão de $\text{Na}_3\text{ErSi}_3\text{O}_9$ à temperatura ambiente, com excitação a 325 nm, após diferentes tempos de exposição ao laser de iões de árgon com uma potência de 600 mW.

Um estudo exploratório mostrou que é possível aumentar drasticamente a fotoluminescência, no infravermelho, do Er^{3+} na estrutura $\text{Na}_3\text{MSi}_3\text{O}_9$ diminuindo a concentração de Er^{3+} , introduzindo Y^{3+} , com consequente diminuição das interações inter-atómicas Er--Er responsáveis pelos processos não radiativos. Uma outra forma, mais eficaz, de aumentar a fotoluminescência consiste em substituir, parcialmente, o Er^{3+} por Yb^{3+} . Neste último caso, além de se reduzir a concentração de Er^{3+} com consequente distanciamento destes iões e diminuição dos processos não radiativos, consegue-se aumentar fortemente a absorção do material na banda larga entre 800 e 1100 nm por parte dos iões Yb^{3+} e subsequente transferência de energia para o Er^{3+} (figura 7.31). O máximo de absorção do Yb^{3+} , a 980 nm, coincide com o nível excitado $^4\text{I}_{11/2}$ de Er^{3+} e com o comprimento de onda dos lasers de estado sólido disponíveis comercialmente, a custos

muito reduzidos, utilizados vulgarmente nas fibras ópticas dopadas com érbio [44]. Desta forma, desde que a transferência de energia do Yb^{3+} para Er^{3+} seja viável e eficiente, é de esperar um incremento substancial da fotoluminescência no intervalo de comprimentos de onda referido, podendo obter-se fibras co-dopadas com itérbio-érbio para amplificadores ópticos de elevada potência [45,46].

Um dos lasers utilizáveis na excitação das fibras co-dopadas com itérbio-érbio é o laser de YAG:Nd a *ca.* 1064 nm [45,46]. As medidas para quantificar de forma comparativa a intensidade da fotoluminescência, no infravermelho, das diversas amostras de $\text{Na}_3\text{Y}_{1-a}\text{Er}_a\text{Si}_3\text{O}_9$ e $\text{Na}_3\text{Yb}_{1-a}\text{Er}_a\text{Si}_3\text{O}_9$ foram registadas, à temperatura ambiente, num espectrómetro de Raman com um laser de YAG:Nd como fonte de excitação. Nos espectros de Raman dos materiais analisados a emissão no infravermelho, com um desvio de energia correspondente à energia do laser de YAG:Nd, sobrepõe-se, completamente, ao sinal de Raman que caracteriza a amostra de $\text{Na}_3\text{YSi}_3\text{O}_9$. Subtraindo o desvio de Raman, para cada ponto, à energia do laser de YAG:Nd obtêm-se os espectros de emissão com as energias corrigidas. De forma a tornar possível uma comparação qualitativa foram mantidas as condições experimentais tais como a potência do laser, posição e alinhamento da amostra e a abertura das slits. A variação na quantidade e tipo de empacotamento das amostras foi também minimizada. A figura 7.32 mostra os espectros de emissão normalizados, à temperatura ambiente, da amostra de $\text{Na}_3\text{ErSi}_3\text{O}_9$ e das melhores amostras de $\text{Na}_3\text{Y}_{1-a}\text{Er}_a\text{Si}_3\text{O}_9$ e $\text{Na}_3\text{Yb}_{1-a}\text{Er}_a\text{Si}_3\text{O}_9$ preparadas. Nas condições utilizadas, a fotoluminescência da amostra $\text{Na}_3\text{Yb}_{0.97}\text{Er}_{0.03}\text{Si}_3\text{O}_9$ é *ca.* 91 vezes superior a $\text{Na}_3\text{Y}_{0.9}\text{Er}_{0.1}\text{Si}_3\text{O}_9$ que, por sua vez, é *ca.* 4 vezes superior à do $\text{Na}_3\text{ErSi}_3\text{O}_9$. As diferenças observadas mostram, por um lado, um aumento da eficiência de emissão do Er^{3+} com a diminuição da sua concentração, devido à eliminação e/ou redução dos processos não radiativos, e por outro uma eficiente absorção e transferência de energia dos iões Yb^{3+} para Er^{3+} para a excitação a 1064 nm. A eficiência da emissão da amostra $\text{Na}_3\text{Yb}_{0.97}\text{Er}_{0.03}\text{Si}_3\text{O}_9$ foi evidenciada pela necessidade de, mesmo com a potência do laser reduzida a 15 mW

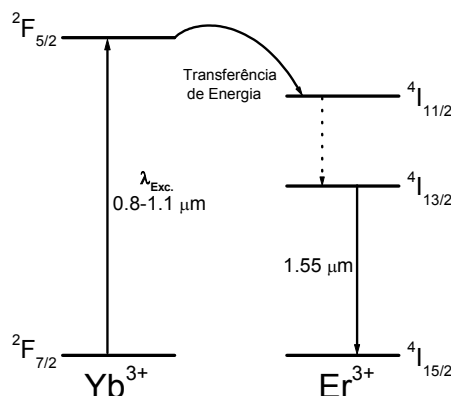


Figura 7.31 – Modelo de níveis de energia do sistema Yb-Er.

(valor mínimo para este se manter estável) ter sido necessário diminuir a abertura das slits do espectrómetro. Os resultados poderão, porventura, ser ainda melhores para outros comprimentos de onda de excitação e outras misturas de terras raras nos materiais, tais como Y/Yb/Er.

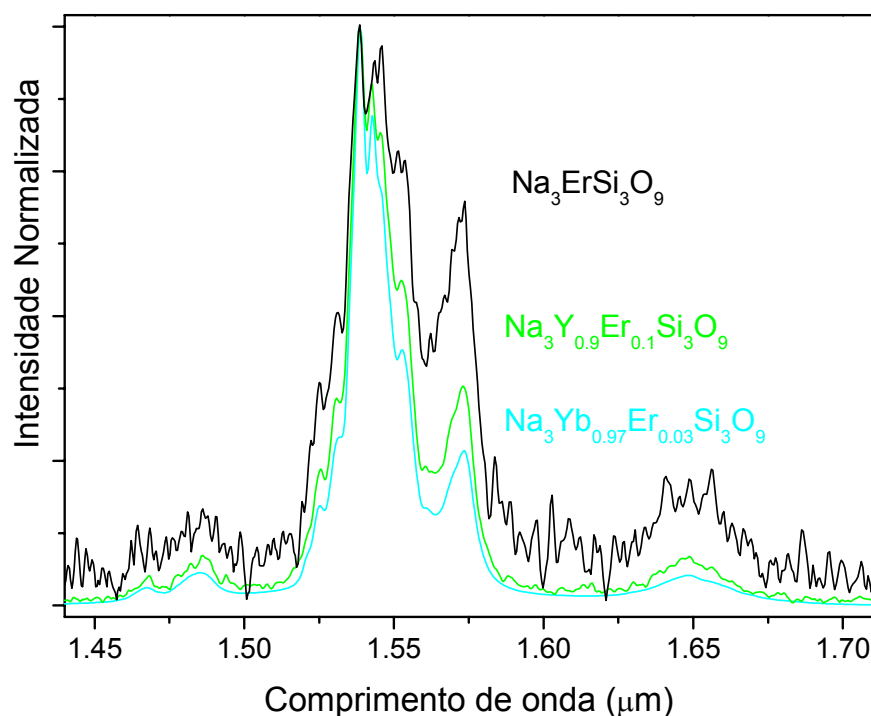


Figura 7.32 – Espectros de emissão colectados no espectrómetro de Raman, à temperatura ambiente e com excitação a 1064 nm.

7.7 – Conclusões

Neste capítulo descreveu-se a obtenção de novos silicatos de lantanídeo e sódio densos, com estrutura do $\text{Na}_3\text{YSi}_3\text{O}_9$, a partir da síntese hidrotérmica em condições moderadas. A caracterização estrutural mostra que é possível ajustar as propriedades de luminescência do material, inserindo na sua estrutura ítrio e/ou um ou mais lantanídeos, opticamente activos.

A eficiente emissão aos raios-X do material contendo Tb^{3+} evidencia o seu potencial para aplicações como detector de raios-X, em geral, e em imageologia médica, em particular.

A emissão no azul dos materiais contendo Tm^{3+} permite a obtenção de um luminóforo primário com características cromáticas em termos de comprimento de onda dominante e de saturação (pureza de cor) superiores às dos materiais actualmente disponíveis comercialmente. Adicionalmente, obtiveram-se os luminóforos primários verde e vermelho, respectivamente com a emissão do Tb^{3+} e Eu^{3+} , possibilitando conjuntamente com o azul de Tm^{3+} formar um triângulo de Maxwell com uma gama de cores superior à dos padrões actualmente usados no funcionamento dos ecrãs de computadores e televisores. Para além disso, a luminescência no visível, particularmente do Eu^{3+} , confirma alguns dados estruturais, nomeadamente a existência de quatro sítios de metal terra rara na estrutura dos materiais. Mostrou-se, também, a obtenção de luz branca a partir da emissão tricolor conjunta de azul, verde e vermelho proveniente da emissão do Tm^{3+} , Tb^{3+} , Eu^{3+} , respectivamente, que se provou terem sido incorporados em simultâneo na estrutura cristalina.

Apesar do isolamento aparente dos lantanídeos na estrutura densa onde se encontram rodeados pelos tetraedros SiO_4 , existe uma facilidade na comunicação entre estes centros ópticos, demonstrada pela eficiente transferência de energia do Tb^{3+} para Eu^{3+} nas amostras mistas Tb/Eu.

A fotoluminescência do Tm^{3+} no infravermelho, nomeadamente, nas bandas *E* e *S* apresenta resultados interessantes para obtenção de novas fibras ópticas multi-banda que permitem um alargamento na banda de transmissão. Por sua vez, a emissão do Er^{3+} no infravermelho, nomeadamente o seu comportamento anómalo com a temperatura, apresenta características muito importantes do ponto de vista das aplicações em amplificadores de fibras ópticas. Neste último caso, a fotoluminescência no infravermelho, considerável à temperatura ambiente nas amostras com elevado conteúdo de Er^{3+} , pode ser aumentada, em duas ordens de grandeza, inserindo no material iões Yb^{3+} .

Em conclusão, o sistema $\text{Na}_3\text{RESi}_3\text{O}_9$ (RE=Eu, Tb, Er, Tm, Yb, e misturas destes) é opticamente multifuncional, apresenta propriedades ópticas desde a cintilação aos raios-X à fotoluminescência no infravermelho e tem, por isso, um potencial de aplicação elevado em diversas áreas da óptica.

7.8 – Bibliografia

- [1] D. Ananias, J. P. Rainho, A. Ferreira, M. Lopes, C. M. Morais, J. Rocha, L. D. Carlos, *Chem. Mater.* **14**, 1767 (2002).
- [2] B. A. Maksimov, V. R. Kalinin, B. V. Merinov, V. V. Ilyukhin, N. V. Belov, *Sov. Phys. Dokl.* **25**, 415 (1980).
- [3] R. D. Shannon, T. E. Gier, C. M. Foris, J. A. Nelen, D. E. Appleman, *Phys. Chem. Minerals* **5**, 245 (1980).
- [4] C. H. Kim, B. Qiu, E. Banks, *J. Electrochem. Soc.* **132**, 1340 (1985).
- [5] E. Banks, C. H. Kim, *J. Electrochem. Soc.* **132**, 2617 (1985).
- [6] C. H. Kim, H. L. Park, S. I. Mho, *Solid State Comm.* **101**, 109 (1997).
- [7] D. Ananias, A. Ferreira, L. D. Carlos, J. Rocha, *Adv. Mater.* **15**, 980 (2003).
- [8] K. Byrappa e M. Yoshimura, *Handbook of Hydrothermal Technology* (William Andrew Publishing, New York, 2001).
- [9] S. M. Haile, B. J. Wuensch, R. A. Laudise, *J. Cryst. Growth* **131**, 373 (1993).
- [10] J. Hao, S. A. Studenikin, M. Cocivera, *J. Lumin.* **93**, 313 (2001).
- [11] J. Hao, M. Cocivera, *J. Phys.: Condens. Matter.* **14**, 925 (2002).
- [12] C. R. Ronda, *J. Lumin.* **72-74**, 49 (1997).
- [13] T. L. Jüstel, H. Nikol, C. R. Ronda, *Angew. Chem. Int. Ed.* **37**, 3085 (1998).
- [14] M. Laroche, J. L. Doualan, S. Grard, J. Margerie, R. Monrgé, *J. Opt. Soc. Am. B* **17**, 1291 (2000).
- [15] L. van Pierterson, M. F. Reid, G. W. Burdick, A. Meijerink, *Phys. Rev.* **65**, 45114 (2002).
- [16] P. Dorenbos, *J. Phys.: Condens. Matter.* **15**, 6249 (2003).
- [17] H.-Y. D. Ke, R. Birnbaum, *J. Lumin.* **63**, 9 (1995).
- [18] H. You, X. Wu, H. Cui, G. Hong, *J. Lumin.* **104**, 223 (2003).
- [19] M. J. Lochead, K. L. Bray, *Phys. Rev. B* **22**, 15763 (1995).
- [20] C. Brecher, L. A. Riseberg, *Phys. Rev. B* **13**, 81 (1976).
- [21] S. T. Frey, W. DeW. Horrocks, Jr., *Inorg. Chimi. Acta* **229**, 383 (1995).
- [22] S. Tanabe, X. Feng, T. Hanada, *Opt. Lett.* **25**, 817 (2000).
- [23] F. Auzel, *Phys. Rev. B* **13**, 2809 (1976).
- [24] F. Auzel, Y. H. Chen, *J. Lumin.* **66 e 67**, 224 (1996).

- [25] O.L. Malta, J. Phys. Chem. Solids **56**, 1053 (1995).
- [26] C. Melo Donegá, A. Meijerink, G. Blasse, J. Phys.: Condens. Matter. **4**, 8889 (1992).
- [27] A. F. Campos, C. Melo Donegá, O.L. Malta, J. Lumin. **72-74**, 166 (1997).
- [28] A. F. Campos, A. Meijerink, C. Melo Donegá, O.L. Malta, J. Phys. Chem. Solids **61**, 1489 (2000).
- [29] Y. Su, M. L. Balmer, B. C. Bunker, J. Phys. Chem. B **104**, 8160 (2000).
- [30] K. Soga, H. Inoue, A. Makishima, J. Lumin. **55**, 17 (1993).
- [31] S. J. L. Ribeiro, R. E. O. Diniz, Y. Messaddeq, L. A. Nunes, M. A. Aegerter, Chem. Phys. Lett. **220**, 214 (1994).
- [32] M. Dejneka, E. Snitzer, R. E. Riman, J. Lumin. **65**, 227 (1995).
- [33] H. H. Przybylinska, W. Jantsch, Y. Suprun-Belevitch, M. Stepikhova, L. Palmetshofer, G. Hendorfer, A. Kozanecki, R. J. Wilson, B. J. Sealy, Phys. Rev. B **54**, 2532 (1996).
- [34] A. Polman, J. Appl. Phys. **82**, 1 (1997).
- [35] F. Minoru, M. Yoshida, S. Hayashi, K. Yamamoto, Appl. Phys. Lett. **84**, 4525 (1998).
- [36] X. Wu, U. Hömmerich, F. Namavar, A. M. Cremins-Costa, Appl. Phys. Lett. **69**, 1903 (1996).
- [37] G. Gu, P.P. Ong, Y. Du, J. Lumin. **81**, 183 (1999).
- [38] M. S. Bresler, O. B. Gusev, P. E. Pak, N. A. Sobolev, I. N. Yassievich, J. Lumin. **375-379**, 375 (1999).
- [39] J. Rocha, L. D. Carlos, J. P. Rainho, Z. Lin, P. Ferreira, R. M. Almeida, J. Mater. Chem. **6**, 1371 (2000).
- [40] J. P. Rainho, M. Pillinger, J. Rocha, L. D. Carlos, S. L. J. Ribeiro, R. M. Almeida, J. Mater. Chem. **12**, 1 (2002).
- [41] D. Ananias, J. P. Rainho, A. Ferreira, J. Rocha, L. D. Carlos, J. Alloys Comp. **374**, 219 (2004).
- [42] K. Rebane, P. Saari, J. Lumin. **12 e 13**, 23 (1976).
- [43] W. T. Carnall, P. R. Fields, K. Ranjnak, J. Chem. Phys. **49**, 4412 (1968).
- [44] A. Polman, J. Appl. Phys. **82**, 1 (1997).
- [45] I. Kasik, V. Matejec, J. Kanka, P. Honzatko, Pure Appl. Opt. **7**, 457 (1998).
- [46] K. Aiso, Y. Tashiro, T. Suzuki, T. Yagi, Furukawa Review **20**, 41 (2001).

8 – Conclusões Finais e Trabalho Futuro

Em uma primeira parte desta tese foi apresentada a síntese, caracterização estrutural e os estudos de luminescência de três novos silicatos de lantanídeos microporosos, denominados materiais AV-9, $(K_1Na_2)LnSi_8O_{19} \cdot 5H_2O$, AV-20, $Na_{1.08}K_{0.5}Ln_{1.14}Si_3O_{8.5} \cdot 1.78H_2O$, e AV-21, $Na_3(LnSi_6O_{15}) \cdot 2H_2O$. As estruturas destes novos materiais, apesar de semelhantes, são distintas às estruturas dos minerais montregianite, $(K_2Na_4)Y_2Si_{16}O_{38} \cdot 10H_2O$, tobermorite, $Ca_4Si_6O_{17} \cdot 5H_2O$, e sazhinite, $Na_2(CeSi_6O_{14})(OH) \cdot nH_2O$, respectivamente. As estruturas propostas são suportadas pela caracterização estrutural, nomeadamente pela espectroscopia de RMN de ^{29}Si e ^{23}Na , e pelos estudos de luminescência dos iões lantanídeos, em especial do ião Eu^{3+} . A luminescência dos iões Eu^{3+} , em particular a emissão da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$, permitiu estudar o ambiente local dos iões lantanídeo nos três materiais. A sensibilidade da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ do Eu^{3+} à desidratação dos materiais Eu-AV-20 e Eu-AV-21 também demonstrou as potencialidades de se conjugar microporosidade com propriedades ópticas no desenvolvimento de sensores de pequenas moléculas. A flexibilidade das estruturas do AV-9 e do AV-20 permitiu obter materiais com diferentes lantanídeos e, por conseguinte, propriedades de luminescência distintas, nomeadamente a emissão no vermelho (Eu^{3+}), verde (Tb^{3+}) e no infravermelho (Nd^{3+}). Da diversidade de propriedades de luminescência obtidas destaca-se a obtenção do primeiro luminóforo de raios-X microporoso, Tb-AV-9. Foi possível incorporar simultaneamente dois lantanídeos diferentes (por exemplo Eu e Tb) com obtenção de transferência de energia entre esses iões. As transferências de energia são sensíveis à temperatura (demonstrado para Eu/Tb-AV-9), dependem da distância mínima entre iões lantanídeo nos materiais, e sugerem que se pode ajustar, dentro de certos limites, as características da emissão destes materiais. No Er-AV-9, a activação da emissão no infravermelho dos iões Er^{3+} depende da remoção das moléculas de água, o que demonstra o efeito negativo da presença destas, mesmo quando não coordenadas, como é o caso. A calcinação deste material a temperaturas superiores a 850 °C origina vidros amorfos com uma significativa melhoria da fotoluminescência no infravermelho. A menor flexibilidade da estrutura do material Eu- e Sm-AV-21 resultou na obtenção do La-AV-21, cuja estrutura desconhecida deverá estar relacionada com a dos materiais anteriores.

Numa segunda parte da tese foi descrita a síntese e a caracterização estrutural e óptica dos silicatos de terras raras isoestruturais do material denso $\text{Na}_3\text{YSi}_3\text{O}_9$. A estrutura destes materiais foi confirmada por espectroscopia de RMN de ^{29}Si e ^{23}Na , difracção de raios-X de pós e estudos de luminescência dos iões lantanídeo (Eu^{3+}). A versatilidade e multifuncionalidade óptica deste material foram demonstradas pelos estudos de luminescência efectuados para os diversos iões lantanídeo incorporados, nomeadamente Eu^{3+} , Tb^{3+} , Tm^{3+} e Er^{3+} . O material contendo Tb^{3+} é um eficiente luminóforo de raios-X e pode ser usado como detector desse tipo de radiação. A emissão no azul dos materiais contendo Tm^{3+} permite obter um luminóforo primário com uma excelente cromaticidade. A emissão azul do Tm^{3+} conjuntamente com as emissões de verde e vermelho dos materiais contendo Tb^{3+} e Eu^{3+} , respectivamente, permitem obter um triângulo de Maxwell com uma gama de cores superior à dos padrões actualmente usados nos monitores de computadores e televisores. Mostrou-se, também, a obtenção de luz branca a partir da emissão tricolor conjunta de azul, verde e vermelho proveniente da emissão do Tm^{3+} , Tb^{3+} , Eu^{3+} , respectivamente, que se provou terem sido incorporados em simultâneo na estrutura cristalina. Nas amostras mistas Eu/Tb ocorre uma eficiente transferência de energia do Tb^{3+} para o Eu^{3+} , devida a um mecanismo de natureza multipolar. A fotoluminescência do Tm^{3+} no infravermelho, nomeadamente, nas bandas *E* e *S* das comunicações ópticas, é relevante para a obtenção de novas fibras multi-banda. Por sua vez, a emissão do Er^{3+} no infravermelho na região da banda *C*, nomeadamente o seu comportamento anómalo com a temperatura, apresenta características muito importantes do ponto de vista das aplicações em amplificadores de fibras ópticas. Neste último caso, a fotoluminescência no infravermelho, considerável à temperatura ambiente para as amostras com elevado conteúdo de Er^{3+} , pode ser aumentada, em duas ordens de grandeza, inserindo no material iões Yb^{3+} .

Em conclusão, nesta tese apresentam-se os primeiros materiais microporosos cristalinos, baseados em silicatos de lantanídeos estequiométricos, que apresentam propriedades de luminescência, à temperatura ambiente, relevantes para diversas aplicações. O sistema $\text{Na}_3\text{RESi}_3\text{O}_9$ ($\text{RE}=\text{Eu}$, Tb , Er , Tm , Yb , e misturas destes) é opticamente multifuncional e possui propriedades de luminescência muito promissoras para diversas áreas da óptica. Ficou, ainda, demonstrado que a síntese hidrotérmica permite inserir nos materiais, de forma homogénea, as quantidades de iões desejadas, sendo por

isso um método ideal para preparar materiais (ou precursores) eficientes e multifuncionais, nomeadamente, para as comunicações ópticas.

Ao encerrar esta dissertação é oportuno referir a necessidade e a conveniência de se continuar a investigação em silicatos de lantanídeos cristalinos (microporosos e densos) obtidos por síntese hidrotérmica. Por um lado, existem diversos aspectos que não ficaram completamente esclarecidos ou não foram abordados neste trabalho, por outro, os resultados obtidos são suficientemente promissores para incentivar o aprofundamento e extensão da investigação efectuada.

Um dos aspectos que ficou por esclarecer foi a resolução/determinação da estrutura do material La-AV-21 que, como se demonstrou, deverá estar relacionada com a estrutura dos materiais da família do mineral sazhinite. Para os materiais AV-20, apenas se detecta um tempo de vida. Considerando a presença de dois ambientes distintos, comprovados pela presença de duas transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ do Eu^{3+} , este facto não é aceitável, uma vez que, a um ião com uma molécula de água coordenada deverá corresponder um tempo de vida substancialmente mais rápido. Para compreender este facto, deve-se estudar o material com um lantanídeo opticamente activo diluído com outro que não interfira na sua luminescência. Uma possibilidade será usar o sistema Gd/Eu com excitação superior a 394 nm (não permitindo a absorção por parte dos iões Gd^{3+}). Para se compreender melhor o comportamento anómalo com a temperatura da fotoluminescência no infravermelho dos materiais contendo Er^{3+} , será útil efectuar medidas de tempos de vida da emissão do Er^{3+} em amostras com baixa concentração deste ião. A compreensão adequada das transferências de energia entre iões lantanídeo, observadas para os diferentes materiais, carece de um estudo sistemático e mais aprofundado.

De forma a avaliar o potencial dos luminóforos de raios-X é necessário testar a sua eficiência para outras gamas de raios-X. Será, igualmente, interessante estudar os materiais emissores de visível com excitação no ultravioleta longínquo (comprimentos de onda inferiores a 220 nm), tendo em vista a sua aplicação em lâmpadas de baixa pressão de xénon.

Uma das questões que merece ser aprofundada no futuro, é a possibilidade de obtenção de fibras ópticas, dopadas com Er^{3+} ou Tm^{3+} , a partir dos materiais obtidos por

síntese hidrotérmica. Os materiais microporosos apresentados, nomeadamente o AV-9 e o AV-20, são adequados para conseguir fibras com a concentração e homogeneidade do ião, ou iões lantanídeos, desejadas.

É por mais evidente que a obtenção de novos silicatos de lantanídeos, microporosos ou densos, com propriedades únicas a partir da síntese hidrotérmica não fica esgotada com este trabalho. Um material de poros largos, incorporando iões lantanídeo no seu esqueleto (em contacto com os poros/cavidades) poderia constituir um material multifuncional, incorporando actividade catalítica com propriedades de luminescência sensível a diversas moléculas.

Por fim, destaca-se o desenvolvimento de novos materiais microporosos luminescentes como agentes de contraste em imagem por ressonância magnética que constituirá, previsivelmente, a minha principal linha de investigação no futuro próximo.

Apêndice I – Dados do refinamento estrutural dos materiais Eu- e Tb-AV-9

Tabela AI.1 – Dados cristalográficos e refinamento final para Eu-AV-9 e Tb-AV-9.

Colecção de dados			
difractómetro e geometria		Philips MPD, Bragg-Brentano	
radiação		CuK α	
gama ° 2 θ		6.01-110.00	
passo de varrimento		0.02 ° 2 θ	
tempo por ponto		10 s	
Resultados do refinamento de Rietveld no grupo espacial $C2m$ (n.º 12) com o programa FULLPROF			
		(K ₁ Na ₂)EuSi ₈ O ₁₉ ·5H ₂ O	(K ₁ Na ₂)TbSi ₈ O ₁₉ ·5H ₂ O
Parâmetros da célula:	a (Å/º)	23.973(3)	23.945(3)
	b (Å)	14.040(2)	14.019(2)
	c (Å)	6.5655(8)	6.5542(7)
	β (º)	90.352(2)	90.288(3)
Volume (Å ³)		2210.5(5)	2200.1(4)
Grupo espacial		$C 2/m$	$C 2/m$
Unidades de fórmula/célula (Z)		4	4
Massa molecular (g)		855.8	862.7
Densidade calculada (g/cm ³)		2.57	2.60
Origem		-0.053(3)	-0.040(3)
Correcção de transparência		-0.08(1)	0.006(4)
Parâmetros de perfil:			
Função de Pseudo-Voigt [PV= $\eta L + (1 - \eta)G$], η		0.78(1)	0.96(2)
Parâmetros da lei de Caglioti	$U =$	0.026(9)	0.007(4)
	$V =$	0.019(6)	0.053(7)
	$W =$	0.0129(8)	0.0053(8)
Parâmetros de assimetria (até 35 °2 θ)		0.062(4)	0.055(5)
		0.0409(8)	0.0348(9)
N.º de reflexões independentes		1703	1703
N.º de parâmetros globais		8	8
N.º de parâmetros de perfil		11	11
N.º de parâmetros que afectam a intensidade		59	59
Factores de confiança			
$R_B =$		4.93	7.00
$R_F =$		3.61	3.88
$R_p =$		9.48	13.7
$R_{wp} =$		12.3	17.1
$\chi^2 =$		5.53	8.58

Tabela AI.2 – Coordenadas atômicas, fracção de ocupação e parâmetros de deslocamento isotrópico ou equivalente para Eu-AV-9, (K₁Na₂)EuSi₈O₁₉·5H₂O.

átomo	<i>X</i>	<i>Y</i>	<i>Z</i>	B_{iso}(Å²)	ocupação
Eu1	½	0	0	1.70(9)	¼
Eu2	0	0	0	1.70(9)	¼
Si1	0.3869(4)	0.1384(8)	0.747(1)	1.4(1)	1
Si2	0.1132(6)	0	0.603(2)	1.4(1)	½
Si3	0.1126(4)	0.1346(7)	0.217(1)	1.4(1)	1
Si4	0.3197(5)	0	0.020(2)	1.4(1)	½
Si5	0.3882(4)	0	0.398(2)	1.4(1)	½
Si6	0.1867(5)	0	-0.011(2)	1.4(1)	½
K	¼	¼	0	6.8(3)	½
Na1	½	0.248(2)	0	3.4(3)	½
Na2	0	0.1240(9)	½	3.4(3)	½
O1	0.3913(8)	0.099(1)	0.514(2)	3.0(1)	1
O2	0.1590(7)	0.099(1)	0.062(2)	3.0(1)	1
O3	0.4383(7)	0	0.247(3)	3.0(1)	½
O4	0.2533(6)	0	0	3.0(1)	½
O5	0.0492(5)	0.123(1)	0.173(2)	3.0(1)	1
O6	0.3703(5)	0.2512(9)	0.744(2)	3.0(1)	1
O7	0.3357(9)	0	0.253(3)	3.0(1)	½
O8	0.3380(7)	0.085(1)	0.870(2)	3.0(1)	1
O9	0.0520(6)	0	0.697(2)	3.0(1)	½
O10	0.1684(9)	0	0.744(3)	3.0(1)	½
O11	0.4400(6)	0.125(1)	0.893(2)	3.0(1)	1
O12	0.1208(8)	0.087(1)	0.439(2)	3.0(1)	1
Ow1	0.4439(6)	0.264(2)	0.290(2)	6.5(4)	1
Ow2	0.3031(6)	0.242(4)	0.359(2)	6.5(4)	1
Ow3	½	0.152(2)	½	6.5(4)	½

Tabela AI.3– Distâncias inter-atômicas seleccionadas para Eu-AV-9.

Ligação	Distância (Å)	Ligação	Distância (Å)	Ligação	Distância (Å)
Eu(1)-O(3)	2.20(2)	Na(2)-O(5)	2.45(1)	Si(4)-O(4)	1.60(2)
Eu(1)-O(3)	2.20(2)	Na(2)-O(5)	2.45(1)	Si(4)-O(7)	1.57(2)
Eu(1)-O(11)	2.37(1)	Na(2)-O(9)	2.50(1)	Si(4)-O(8)	1.61(2)
Eu(1)-O(11)	2.37(1)	Na(2)-O(9)	2.50(1)	Si(4)-O(8)	1.61(2)
Eu(1)-O(11)	2.37(1)	Na(2)-Ow(1)	2.48(2)		
Eu(1)-O(11)	2.37(1)	Na(2)-Ow(1)	2.48(2)	Si(5)-O(1)	1.59(2)
				Si(5)-O(1)	1.59(2)
Eu(2)-O(5)	2.38(1)	Si(1)-O(1)	1.63(2)	Si(5)-O(3)	1.56(2)
Eu(2)-O(5)	2.38(1)	Si(1)-O(6)	1.63(2)	Si(5)-O(7)	1.57(2)
Eu(2)-O(5)	2.38(1)	Si(1)-O(8)	1.61(2)		
Eu(2)-O(5)	2.38(1)	Si(1)-(11)	1.60(2)	Si(6)-O(2)	1.61(2)
Eu(2)-O(9)	2.35(2)			Si(6)-O(2)	1.61(2)
Eu(2)-O(9)	2.35(2)	Si(2)-O(9)	1.59(2)	Si(6)-O(4)	1.60(2)
		Si(2)-O(10)	1.61(2)	Si(6)-O(10)	1.66(2)
Na(1)-O(5)	2.44(2)	Si(2)-O(12)	1.64(2)		
Na(1)-O(5)	2.44(2)	Si(2)-O(12)	1.64(2)	K-O(2)	3.07(2)
Na(1)-O(11)	2.35(2)			K-O(2)	3.07(2)
Na(1)-O(11)	2.35(2)	Si(3)-O(2)	1.59(2)	K-O(6)	3.34(1)
Na(1)-Ow(1)	2.35(2)	Si(3)-O(5)	1.56(1)	K-O(6)	3.34(1)
Na(1)-Ow(1)	2.35(2)	Si(3)-O(6)	1.67(2)	K-O(8)	3.25(2)
		Si(3)-O(12)	1.61(2)	K-O(8)	3.25(2)
				K-Ow(2)	2.67(1)
				K-Ow(2)	2.67(1)

Tabela AI.4 – Ângulos de ligação seleccionados para Eu-AV-9.

Ligação	Ângulo (°)	Ligação	Ângulo (°)	Ligação	Ângulo (°)
O ₃ -Eu1-O ₃	180(2)	O ₅ -Na ₁ -O ₅	84.1(9)	O ₁ -Si ₁ -O ₆	110(1)
O ₃ -Eu1-O ₁₁	79.0(9)	O ₅ -Na ₁ -O ₁₁	168(1)	O ₁ -Si ₁ -O ₈	112(2)
O ₃ -Eu1-O ₁₁	101(1)	O ₅ -Na ₁ -O ₁₁	97(1)	O ₁ -Si ₁ -O ₁₁	117(2)
O ₃ -Eu1-O ₁₁	79.0(9)	O ₅ -Na ₁ -O _{w1}	80.0(9)	O ₆ -Si ₁ -O ₈	106(1)
O ₃ -Eu1-O ₁₁	101(1)	O ₅ -Na ₁ -O _{w1}	92(1)	O ₆ -Si ₁ -O ₁₁	108(1)
O ₃ -Eu1-O ₁₁	101(1)	O ₅ -Na ₁ -O ₁₁	97(1)	O ₈ -Si ₁ -O ₁₁	103(2)
O ₃ -Eu1-O ₁₁	79.0(9)	O ₅ -Na ₁ -O ₁₁	168(1)		
O ₃ -Eu1-O ₁₁	101(1)	O ₅ -Na ₁ -O _{w1}	92(1)	O ₉ -Si ₂ -O ₁₀	122(2)
O ₃ -Eu1-O ₁₁	79.0(9)	O ₅ -Na ₁ -O _{w1}	80.1(9)	O ₉ -Si ₂ -O ₁₂	111(2)
O ₁₁ -Eu1-O ₁₁	84.5(8)	O ₁₁ -Na ₁ -O ₁₁	86(1)	O ₉ -Si ₂ -O ₁₂	111(2)
O ₁₁ -Eu1-O ₁₁	95.5(8)	O ₁₁ -Na ₁ -O _{w1}	88(1)	O ₁₀ -Si ₂ -O ₁₂	107(2)
O ₁₁ -Eu1-O ₁₁	180(1)	O ₁₁ -Na ₁ -O _{w1}	100(1)	O ₁₀ -Si ₂ -O ₁₂	107(2)
O ₁₁ -Eu1-O ₁₁	180(1)	O ₁₁ -Na ₁ -O _{w1}	100(1)	O ₁₂ -Si ₂ -O ₁₂	96(1)
O ₁₁ -Eu1-O ₁₁	95.5(8)	O ₁₁ -Na ₁ -O _{w1}	88(1)		
O ₁₁ -Eu1-O ₁₁	84.5(8)	O _{w1} -Na ₁ -O _{w1}	169(1)	O ₂ -Si ₃ -O ₅	122(2)
				O ₂ -Si ₃ -O ₆	103(1)
O ₅ -Eu2-O ₅	86.8(7)	O ₅ -Na ₂ -O ₅	179.3(9)	O ₂ -Si ₃ -O ₁₂	111(2)
O ₅ -Eu2-O ₅	93.2(9)	O ₅ -Na ₂ -O ₉	102.0(8)	O ₅ -Si ₃ -O ₆	111(1)
O ₅ -Eu2-O ₅	180(1)	O ₅ -Na ₂ -O ₉	77.5(7)	O ₅ -Si ₃ -O ₁₂	104(1)
O ₅ -Eu2-O ₉	98.1(9)	O ₅ -Na ₂ -O _{w1}	77.3(9)	O ₆ -Si ₃ -O ₁₂	103(1)
O ₅ -Eu2-O ₉	81.9(7)	O ₅ -Na ₂ -O _{w1}	103(1)		
O ₅ -Eu2-O ₅	180(1)	O ₅ -Na ₂ -O ₉	77.5(7)	O ₄ -Si ₄ -O ₇	109(2)
O ₅ -Eu2-O ₅	93.2(9)	O ₅ -Na ₂ -O ₉	102.0(8)	O ₄ -Si ₄ -O ₈	103(1)
O ₅ -Eu2-O ₉	81.9(8)	O ₅ -Na ₂ -O _{w1}	103(1)	O ₄ -Si ₄ -O ₈	103(1)
O ₅ -Eu2-O ₉	98.1(9)	O ₅ -Na ₂ -O _{w1}	77.3(9)	O ₇ -Si ₄ -O ₈	122(2)
O ₅ -Eu2-O ₅	86.8(7)	O ₉ -Na ₂ -O ₉	91.7(9)	O ₇ -Si ₄ -O ₈	122(2)
O ₅ -Eu2-O ₉	98.1(9)	O ₉ -Na ₂ -O _{w1}	175(1)	O ₈ -Si ₄ -O ₈	95(2)
O ₅ -Eu2-O ₉	81.9(8)	O ₉ -Na ₂ -O _{w1}	84(1)		
O ₅ -Eu2-O ₉	81.9(8)	O ₉ -Na ₂ -O _{w1}	84(1)	O ₁ -Si ₅ -O ₁	122(2)
O ₅ -Eu2-O ₉	98.1(9)	O ₉ -Na ₂ -O _{w1}	175(1)	O ₁ -Si ₅ -O ₃	106(2)
O ₉ -Eu2-O ₉	180(1)	O _{w1} -Na ₂ -O _{w1}	101(1)	O ₁ -Si ₅ -O ₇	109(2)
				O ₁ -Si ₅ -O ₃	106(2)
				O ₁ -Si ₅ -O ₇	109(2)
				O ₃ -Si ₅ -O ₇	103(2)
				O ₂ -Si ₆ -O ₂	118(1)
				O ₂ -Si ₆ -O ₄	114(2)
				O ₂ -Si ₆ -O ₁₀	100(2)
				O ₂ -Si ₆ -O ₄	114(2)
				O ₂ -Si ₆ -O ₁₀	100(2)
				O ₄ -Si ₆ -O ₁₀	107(3)

Tabela AI.5 – Coordenadas atômicas, fracção de ocupação e parâmetros de deslocamento isotrópico ou equivalente para Tb-AV-9, (K₁Na₂)TbSi₈O₁₉·5H₂O.

átomo	<i>X</i>	<i>Y</i>	<i>Z</i>	B _{iso} (Å ²)	ocupação
Tb1	½	0	0	0.70(9)	¼
Tb2	0	0	0	0.70(9)	¼
Si1	0.3902(3)	0.1380(5)	0.740(1)	0.6(1)	1
Si2	0.1109(4)	0	0.604(2)	0.6(1)	½
Si3	0.1150(3)	0.1336(5)	0.219(1)	0.6(1)	1
Si4	0.3203(4)	0	0.012(2)	0.6(1)	½
Si5	0.3853(4)	0	0.381(2)	0.6(1)	½
Si6	0.1881(4)	0	-0.004(2)	0.6(1)	½
K	¼	¼	0	7.8(4)	½
Na1	½	0.249(1)	0	2.4(3)	½
Na2	0	0.1258(9)	½	2.4(3)	½
O1	0.4003(9)	0.093(1)	0.511(2)	2.7(2)	1
O2	0.1555(8)	0.100(1)	0.030(2)	2.7(2)	1
O3	0.44248(7)	0	0.266(3)	2.7(2)	½
O4	0.2533(4)	0	0	2.7(2)	½
O5	0.0500(4)	0.121(1)	0.180(2)	2.7(2)	1
O6	0.3731(6)	0.2519(5)	0.748(2)	2.7(2)	1
O7	0.3290(8)	0	0.252(2)	2.7(2)	½
O8	0.3372(6)	0.082(1)	0.853(2)	2.7(2)	1
O9	0.0496(5)	0	0.690(2)	2.7(2)	½
O10	0.1650(9)	0	0.758(2)	2.7(2)	½
O11	0.4393(6)	0.1256(9)	0.918(3)	2.7(2)	1
O12	0.1198(8)	0.095(1)	0.458(2)	2.7(2)	1
Ow1	0.4424(6)	0.254(2)	0.2748(5)	3.3(5)	1
Ow2	0.3007(5)	0.229(2)	0.377(3)	3.3(5)	1
Ow3	½	0.155(2)	½	3.3(5)	½

Tabela AI.6 – Distâncias inter-atômicas seleccionadas para Tb-AV-9.

Ligação	Distância (Å)	Ligação	Distância (Å)	Ligação	Distância (Å)
Tb(1)-O(3)	2.23(2)	Na(2)-O(5)	2.42(1)	Si(4)-O(4)	1.60(2)
Tb(1)-O(3)	2.23(2)	Na(2)-O(5)	2.42(1)	Si(4)-O(7)	1.59(2)
Tb(1)-O(11)	2.34(1)	Na(2)-O(9)	2.46(1)	Si(4)-O(8)	1.61(2)
Tb(1)-O(11)	2.34(1)	Na(2)-O(9)	2.46(1)	Si(4)-O(8)	1.61(2)
Tb(1)-O(11)	2.34(1)	Na(2)-Ow(1)	2.63(2)		
Tb(1)-O(11)	2.34(1)	Na(2)-Ow(1)	2.63(2)	Si(5)-O(1)	1.60(2)
				Si(5)-O(1)	1.60(2)
Tb(2)-O(5)	2.38(1)	Si(1)-O(1)	1.65(2)	Si(5)-O(3)	1.56(2)
Tb(2)-O(5)	2.38(1)	Si(1)-O(6)	1.65(1)	Si(5)-O(7)	1.59(2)
Tb(2)-O(5)	2.38(1)	Si(1)-O(8)	1.66(2)		
Tb(2)-O(5)	2.38(1)	Si(1)-(11)	1.66(2)	Si(6)-O(2)	1.62(2)
Tb(2)-O(9)	2.36(1)			Si(6)-O(2)	1.62(2)
Tb(2)-O(9)	2.36(1)	Si(2)-O(9)	1.58(2)	Si(6)-O(4)	1.56(2)
		Si(2)-O(10)	1.64(2)	Si(6)-O(10)	1.65(2)
Na(1)-O(5)	2.47(2)	Si(2)-O(12)	1.65(2)		
Na(1)-O(5)	2.47(2)	Si(2)-O(12)	1.65(2)	K-O(2)	3.09(2)
Na(1)-O(11)	2.32(2)			K-O(2)	3.09(2)
Na(1)-O(11)	2.32(2)	Si(3)-O(2)	1.64(2)	K-O(6)	3.39(2)
Na(1)-Ow(1)	2.28(1)	Si(3)-O(5)	1.59(1)	K-O(6)	3.39(2)
Na(1)-Ow(1)	2.28(1)	Si(3)-O(6)	1.65(1)	K-O(8)	3.29(2)
		Si(3)-O(12)	1.66(1)	K-O(8)	3.29(2)
				K-Ow(2)	2.76(2)
				K-Ow(2)	2.76(2)

Tabela AI.7 - Ângulos de ligação seleccionados para Tb-AV-9.

Ligação	Ângulo (°)	Ligação	Ângulo (°)	Ligação	Ângulo (°)
O ₃ -Tb1-O ₃	180(2)	O ₅ -Na ₁ -O ₅	85.3(8)	O ₁ -Si ₁ -O ₆	115(1)
O ₃ -Tb1-O ₁₁	78(1)	O ₅ -Na ₁ -O ₁₁	164(1)	O ₁ -Si ₁ -O ₈	109(1)
O ₃ -Tb1-O ₁₁	102(1)	O ₅ -Na ₁ -O ₁₁	98(1)	O ₁ -Si ₁ -O ₁₁	119(2)
O ₃ -Tb1-O ₁₁	78(1)	O ₅ -Na ₁ -O _{w1}	84.1(9)	O ₆ -Si ₁ -O ₈	105(1)
O ₃ -Tb1-O ₁₁	102(1)	O ₅ -Na ₁ -O _{w1}	93.6(9)	O ₆ -Si ₁ -O ₁₁	105(1)
O ₃ -Tb1-O ₁₁	102(1)	O ₅ -Na ₁ -O ₁₁	98(1)	O ₈ -Si ₁ -O ₁₁	100(1)
O ₃ -Tb1-O ₁₁	78(1)	O ₅ -Na ₁ -O ₁₁	164(1)		
O ₃ -Tb1-O ₁₁	102(1)	O ₅ -Na ₁ -O _{w1}	93.6(9)	O ₉ -Si ₂ -O ₁₀	121(2)
O ₃ -Tb1-O ₁₁	78(1)	O ₅ -Na ₁ -O _{w1}	84.1(9)	O ₉ -Si ₂ -O ₁₂	109(1)
O ₁₁ -Tb1-O ₁₁	82.6(8)	O ₁₁ -Na ₁ -O ₁₁	84(1)	O ₉ -Si ₂ -O ₁₂	109(1)
O ₁₁ -Tb1-O ₁₁	97.4(8)	O ₁₁ -Na ₁ -O _{w1}	79.9(9)	O ₁₀ -Si ₂ -O ₁₂	105(1)
O ₁₁ -Tb1-O ₁₁	180(1)	O ₁₁ -Na ₁ -O _{w1}	103(1)	O ₁₀ -Si ₂ -O ₁₂	105(1)
O ₁₁ -Tb1-O ₁₁	180(1)	O ₁₁ -Na ₁ -O _{w1}	103(1)	O ₁₂ -Si ₂ -O ₁₂	107(2)
O ₁₁ -Tb1-O ₁₁	97.4(8)	O ₁₁ -Na ₁ -O _{w1}	79.9(9)		
O ₁₁ -Tb1-O ₁₁	82.6(8)	O _{w1} -Na ₁ -O _{w1}	176.9(8)	O ₂ -Si ₃ -O ₅	115(1)
				O ₂ -Si ₃ -O ₆	106(1)
O ₅ -Tb2-O ₅	89.2(7)	O ₅ -Na ₂ -O ₅	176.8(9)	O ₂ -Si ₃ -O ₁₂	125(1)
O ₅ -Tb2-O ₅	90(1)	O ₅ -Na ₂ -O ₉	100.3(8)	O ₅ -Si ₃ -O ₆	107(1)
O ₅ -Tb2-O ₅	180(1)	O ₅ -Na ₂ -O ₉	77.4(6)	O ₅ -Si ₃ -O ₁₂	100(1)
O ₅ -Tb2-O ₉	99.9(9)	O ₅ -Na ₂ -O _{w1}	78.0(8)	O ₆ -Si ₃ -O ₁₂	100(1)
O ₅ -Tb2-O ₉	80.1(7)	O ₅ -Na ₂ -O _{w1}	104.1(8)		
O ₅ -Tb2-O ₅	180(1)	O ₅ -Na ₂ -O ₉	77.4(6)	O ₄ -Si ₄ -O ₇	100(1)
O ₅ -Tb2-O ₅	91(1)	O ₅ -Na ₂ -O ₉	100.3(8)	O ₄ -Si ₄ -O ₈	103(1)
O ₅ -Tb2-O ₉	80.1(7)	O ₅ -Na ₂ -O _{w1}	104.1(8)	O ₄ -Si ₄ -O ₈	103(1)
O ₅ -Tb2-O ₉	99.9(9)	O ₅ -Na ₂ -O _{w1}	78.0(8)	O ₇ -Si ₄ -O ₈	127(2)
O ₅ -Tb2-O ₅	89.2(7)	O ₉ -Na ₂ -O ₉	88.5(8)	O ₇ -Si ₄ -O ₈	127(2)
O ₅ -Tb2-O ₉	99.9(9)	O ₉ -Na ₂ -O _{w1}	174(1)	O ₈ -Si ₄ -O ₈	92(1)
O ₅ -Tb2-O ₉	80.1(7)	O ₉ -Na ₂ -O _{w1}	85.7(9)		
O ₅ -Tb2-O ₉	80.1(7)	O ₉ -Na ₂ -O _{w1}	85.7(9)	O ₁ -Si ₅ -O ₁	109(2)
O ₅ -Tb2-O ₉	99.9(9)	O ₉ -Na ₂ -O _{w1}	174(1)	O ₁ -Si ₅ -O ₃	94(2)
O ₉ -Tb2-O ₉	180(1)	O _{w1} -Na ₂ -O _{w1}	100.1(8)	O ₁ -Si ₅ -O ₇	118(2)
				O ₁ -Si ₅ -O ₃	94(2)
				O ₁ -Si ₅ -O ₇	118(2)
				O ₃ -Si ₅ -O ₇	119(2)
				O ₂ -Si ₆ -O ₂	120(1)
				O ₂ -Si ₆ -O ₄	119(1)
				O ₂ -Si ₆ -O ₁₀	88(1)
				O ₂ -Si ₆ -O ₄	119(1)
				O ₂ -Si ₆ -O ₁₀	88(1)
				O ₄ -Si ₆ -O ₁₀	111(2)

Apêndice II – Caracterização e quantificação da cor [1-5]

A cor é o resultado da percepção de luz visível, com comprimentos de onda entre 380 e 700 nm, por células fotossensíveis presentes na retina denominadas cones. Existem três destes cones na retina humana com sensibilidades máximas a comprimentos de onda Longos, Médios e Curtos, também referidos, respectivamente, como cones vermelho, verde e azul (figura AII.1) [5]. Um outro tipo de células, os bastonetes, é responsável pela visão noturna. Os bastonetes são activados apenas para níveis de intensidade luminosa baixa, permitindo apenas a distinção da forma e contorno dos objectos e a distinção de diferentes tons de cinzento.

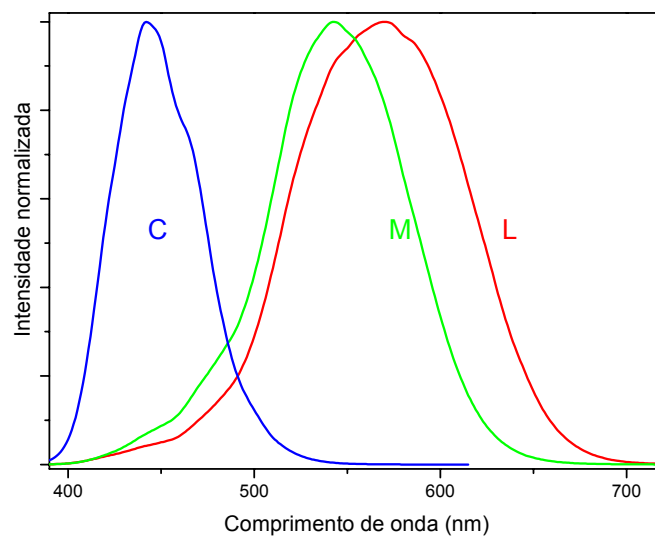


Figura AII.1 – Curvas normalizadas de absorção espectral dos três diferentes cones humanos a comprimentos de onda Longo (L), Médio (M) e Curto (C).

A curva de eficiência luminosa corresponde à resposta do olho humano a luz de luminância constante com a variação do comprimento de onda (figura AII.2). Das figuras AII.1 e AII.2 depreende-se que a sensibilidade do cone a comprimentos de onda curtos (azul) é muito reduzida.

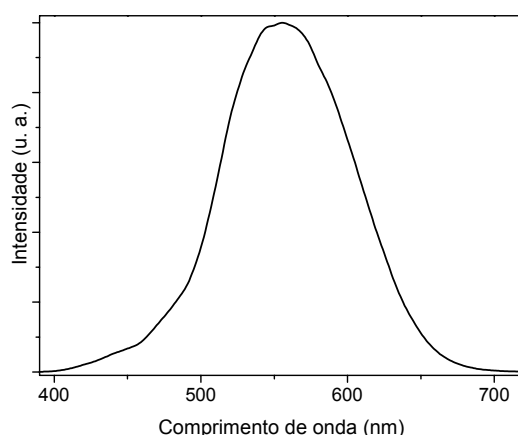


Figura AII.2 – Eficiência luminosa do olho humano em função do comprimento de onda.

Como resultado dos três cones qualquer cor distinguível pelo olho humano pode ser produzida por mistura aditiva de vermelho, verde e azul. Desta forma três componentes numéricas são necessárias e suficientes para descrever a cor. A colorimetria e a caracterização triparamétrica da cor tem por base as três leis de *Grassman*:

- i) Qualquer cor pode ser produzida por uma combinação linear de três outras cores, tais como RGB (do inglês *Red, Green, Blue*), considerando que nenhuma das três pode ser obtida por combinação das outras duas. Ou seja uma cor C pode ser obtida por R_c unidades de vermelho, G_c unidades de verde e B_c unidades de azul: $C = R_c \cdot R + G_c \cdot G + B_c \cdot B$.
- ii) Uma mistura de duas cores (C_1 e C_2) pode ser obtida pela mistura conjunta de qualquer outras três cores a partir das quais seja possível obter as duas cores individualmente: $R_3 \cdot C_3 = R_1 \cdot C_1 + R_2 \cdot C_2 = [R_1 + R_2] \cdot R + [G_1 + G_2] \cdot G + [B_1 + B_2] \cdot B$.
- iii) A obtenção da cor não depende da luminância. Esta lei falha para níveis de intensidade luminosa muito baixa para os quais os bastonetes tomam o lugar dos cones na percepção da luz.

De entre os vários sistemas de coordenadas tricromáticas os dois mais largamente utilizados são o RGB e o sistema definido pela *Commission International de L'Éclairage* (CIE). O primeiro sistema é baseado na obtenção de qualquer cor distinguível pelo olho humano a partir da mistura dos estímulos vermelho, verde e azul. Este é o princípio dos sistemas de projecção de imagem, tais como ecrãs de televisão. A figura AII.3 mostra a variação dos estímulos primários R-G-B, com o comprimento de onda, necessária à

obtenção de cor monocromática de luminância constante para um observador humano. Note-se que são necessárias quantidades negativas de vermelho para especificar cores correspondentes à gama entre 450 e 525 nm.

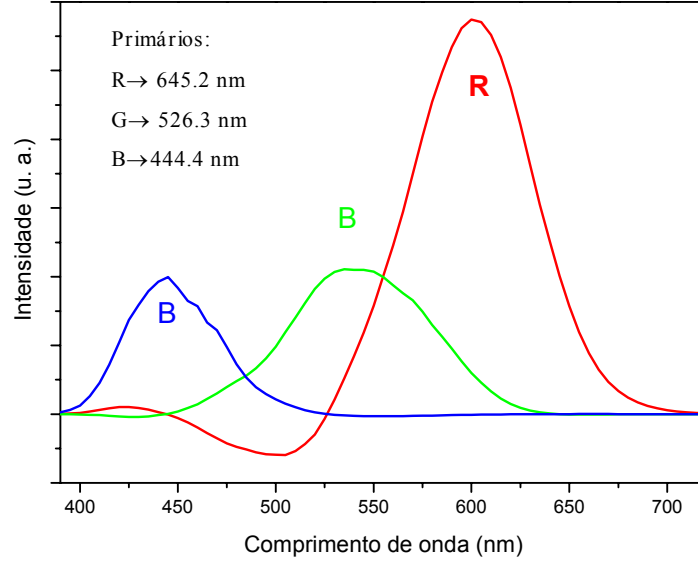


Figura AII.3 – Curvas de combinação de cor do sistema RGB.

A existência de valores negativos na representação da cor pelo sistema R-G-B é desadequada. Para evitar este facto, a CIE estabeleceu em 1931 uma nova base em termos dos estímulos primários virtuais X, Y, Z (*tristímulos*) obtidos a partir das funções CIE de combinação de cor, \bar{x} , \bar{y} e \bar{z} (figura AII.4), permitindo obter todas as cores visíveis como uma combinação linear com apenas coeficientes positivos. As funções \bar{x} , \bar{y} e \bar{z} foram determinadas medindo a média da percepção de cor de uma amostra de observadores humanos entre 380 e 780 nm. Para calcular os valores de X, Y e Z da emissão de um espectro, dividimos o espectro em pequenas secções (Δ_λ) e somamos os produtos dos pesos das funções de combinação de cor e da intensidade (E) do espectro centrado no comprimento de onda médio de cada secção:

$$\begin{cases} X = \Delta_\lambda \sum_{\lambda=380}^{780} \bar{x}_\lambda \cdot E_\lambda \\ Y = \Delta_\lambda \sum_{\lambda=380}^{780} \bar{y}_\lambda \cdot E_\lambda \\ Z = \Delta_\lambda \sum_{\lambda=380}^{780} \bar{z}_\lambda \cdot E_\lambda \end{cases}$$

Para a maioria das aplicações secções de 5 ou 10 nm são adequadas, no entanto CIE 1971 e CIE 1986 fornecem tabelas para as funções de combinação de cor com resolução de 1 nm.

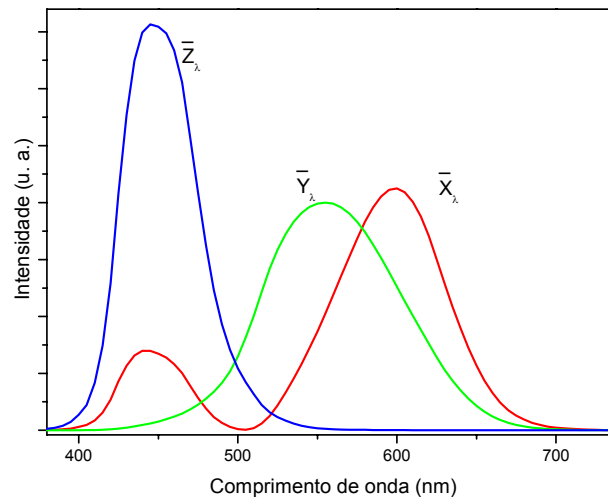


Figura AII.4 – Funções CIE de combinação de cor.

O valor de Y é uma medida da percepção luminosa da fonte de luz (numa aproximação), e os valores de X e Z dão a cor do espectro. Desde que a percepção da cor dependa apenas das magnitudes relativas de X, Y e Z, pode-se definir a suas coordenadas cromáticas como:

$$\begin{cases} x = \frac{X}{X+Y+Z} \\ y = \frac{Y}{X+Y+Z} \\ z = \frac{Z}{X+Y+Z} \end{cases}, \text{ e desde que } x+y+z \equiv \frac{X+Y+Z}{X+Y+Z} \equiv 1$$

então z pode ser obtido a partir de x e y : $z = 1 - (x + y)$, e por isso as coordenadas de cor são usualmente dadas como apenas x e y , podendo ser representadas num diagrama de cor bidimensional como o da figura AII.5.

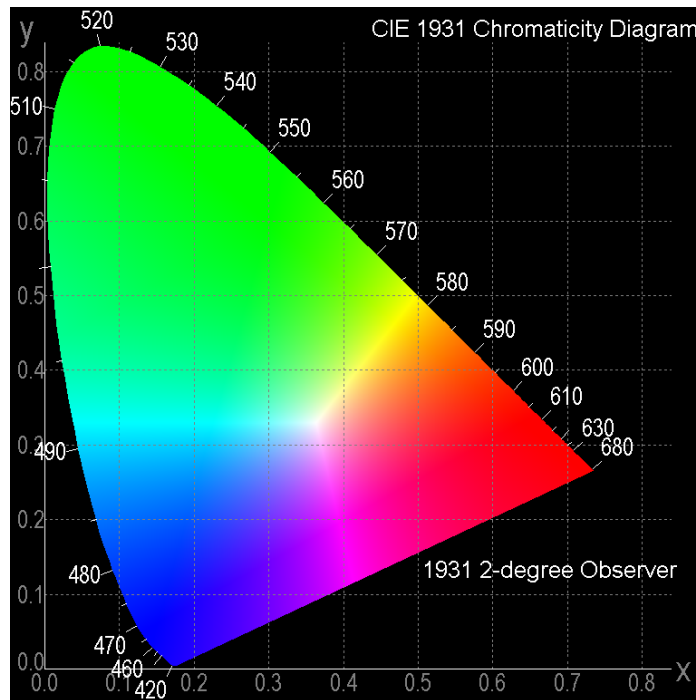


Figura AII.5 – Diagrama de cor, definido pela CIE em 1931. Imagem obtida com o programa Chromaticity.exe (<http://www.efg2.com/Lab/Graphics/Colors/Chromaticity.htm>).

O diagrama de cor representa todas as cores visíveis e tem características particulares, nomeadamente:

- o centro do diagrama, também designado por ponto acromático, $(x,y)=(0,33;0,33)$, corresponde ao branco espectral e resulta da adição de quantidades iguais de cada cor primária, ou seja, $X=Y=Z$ (iluminante E CIE);
- a linha curva é formada por cores puras, desde o azul até ao vermelho, englobando toda a região de comprimentos de onda do visível. Esta curva define o *locus espectral*;
- O segmento de recta que une os extremos do *locus espectral* é designada como linha não espectral ou púrpura. As cores representadas sobre esta linha não são cores puras mas compostas da mistura entre o azul e o vermelho.
- Os estímulos X, Y e Z não são representáveis no diagrama visto não terem correspondência a cores reais, consequente da sua definição.

Num triângulo de Maxwell três cores aditivas primárias são misturadas em todas as suas combinações possíveis. As coordenadas cromáticas dos luminóforos RGB definem um triângulo de Maxwell das cores representáveis pela sua combinação para monitores

CRT (do inglês Catod Ray Tube). Na prática não é possível representar num monitor toda a gama de cores definidas pelo triângulo de Maxwell uma vez que a combinação dos primários não é, nestes casos contínua. A figura 6 representa o triângulo de Maxwell mostrando a gama de cores reproduzíveis usando os luminóforos padrão indicados pela SMPTE (*Society of Motion Picture and Television Engineers*). As cores localizadas fora do triângulo definido pelos vértices R-G-B, com saturação superior são representáveis com uma diminuição da sua saturação. A linha entre ponto branco W e C inclui todas as misturas de W e C . O ponto A , onde a linha intersecta o triângulo é a cor representável mais saturada na direcção de C .

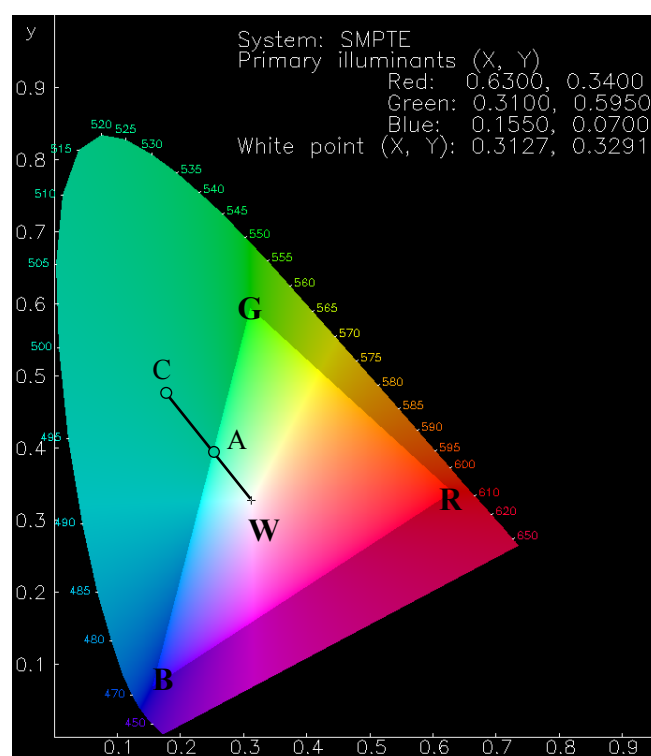


Figura AII.6 – Diagrama de cor CIE 1931 e triângulo de Maxwell definido pelo sistema SMPTE. A des-saturação da cor C às custas do ponto branco origina a cor A , uma aproximação de C . Imagem obtida com o programa cietoppm inserido no pacote gráfico de domínio público netpbm (<http://netpbm.sourceforge.net/>).

O sistema CIE permite-nos definir duas características da cor: o tom e a sua pureza ou saturação. O tom de uma cor é caracterizado pelo comprimento de onda dominante. Este comprimento de onda é determinado unindo, por exemplo, o ponto A (figura AII.7) de coordenadas (x_A, y_A) com o ponto C (centro do diagrama), $(x_C, y_C) = (0,33; 0,33)$, e intersectando o comprimento de onda espectral em DA (figura AII.7).

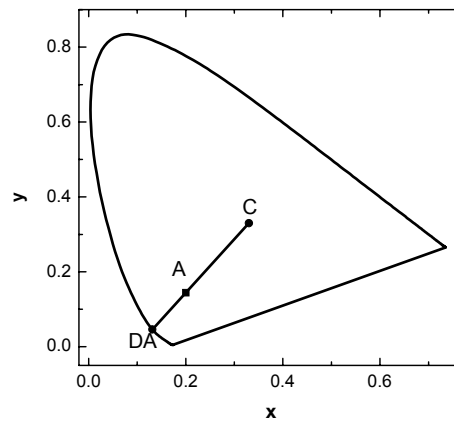


Figura AII.7 – Diagrama de cor CIE 1931 mostrando a determinação do comprimento de onda dominante de uma cor A .

A saturação de uma cor indica-nos a proximidade desta do seu comprimento de onda dominante, ou seja, a sua proximidade do limite do diagrama (saturação máxima). A pureza da cor A , p_A , é definida fotometricamente como a relação entre as quantidades de branco C e da cor espectral pura DA necessárias à obtenção da primeira: $p_A = \frac{y_A - y_C}{y_{DA} - y_C}$ ou

$p_A = \frac{x_A - x_C}{x_{DA} - x_C}$, a expressão é mais correcta, consoante a linha que une o ponto C e A esteja mais próxima da horizontal ou da vertical, respectivamente.

A correspondência entre comprimentos de onda e um sistema de coordenadas RGB não é única. Uma possível correspondência é fornecida pelo programa spectra.exe (<http://www.efg2.com/Lab/ScienceAndEngineering/Spectra.htm>) no qual a transformação dos comprimentos de onda em coordenadas RGB é elucidada na figura AII.8.

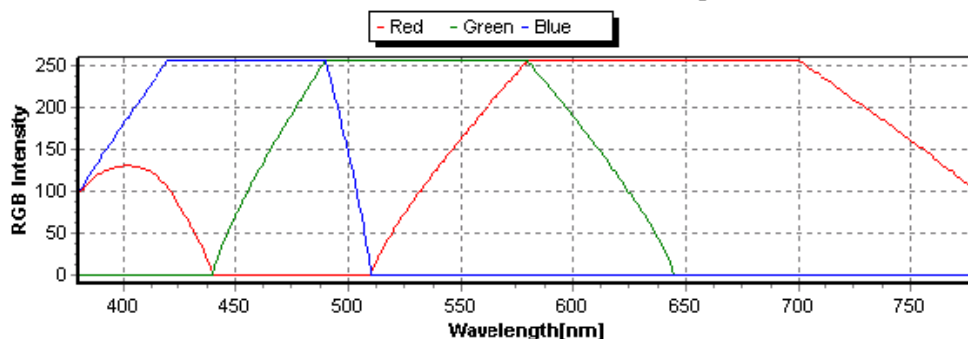


Figura AII.8 – Dependência das coordenadas RGB com o comprimento de onda.

Bibliografia

- [1] R. W. Hunt, Measuring Colour (Ellis Horwood Series, Applied Science and Industrial Technology, John Willey & Sons, New York ,1987).
- [3] K. Narisada e S. Kanaya, Phosphor Handbook (S. Shionoya e W. M. Yen, CRC press, Boca Raton, 1999).
- [3] G Beretta, Understanding Color (P. Alto, Hewlett-Packard Company, Photonics West, 2000).
- [4] G. Wyszecki, W. S. Stiles, Color Science: concepts and methods, quantitative data and formulae (2nd ed.). John Willey & Sons, New York, 1982).
- [5] A. Stockman, L. T. Sharpe, Vision Res. **40**, 1711 (2000).

Apêndice III – Dados do refinamento estrutural do Eu-AV-20

Tabela AIII.1 – Dados cristalográficos e refinamento final para o material Eu-AV-20, $\text{Na}_{1.08}\text{K}_{0.5}\text{Eu}_{1.14}\text{Si}_3\text{O}_{8.5}\cdot 1.78\text{H}_2\text{O}$.

Colecção de dados		
difractómetro e geometria		Philips MPD, Bragg-Brentano
radiação		CuKα
gama ° 2θ		6.01-140.00
passo de varrimento		0.03 ° 2θ
tempo por ponto		50 s
Resultados do refinamento de Rietveld no grupo espacial <i>B 11m</i> (n.º 8, c2) com o programa FULLPROF		
Parâmetros da célula (Å/º)	<i>a</i> = 6.8309(4), <i>b</i> = 6.8118(4), <i>c</i> = 22.228(1), γ= 113.993(3)º	
Volume (Å³)	944.9(1)	
Unidades de fórmula/célula (<i>Z</i>)	4	
Massa molecular (g)	480.7	
Densidade calculada (g/cm³)	3.38	
N.º de reflexões independentes	990	
N.º de parâmetros globais	4	
N.º de parâmetros de perfil	11	
N.º de parâmetros que afectam a intensidade	58	
Parâmetros globais:		
Linha de base	0.014(2)	
Parâmetros do polinómio para a linha de base	149(2), -36(1), 4.8(2)	
Parâmetros de perfil:		
Função de Pseudo-Voigt [PV=η <i>L</i> + (1-η) <i>G</i>], η = 0.65(1)		
Parâmetros da lei de Caglioti (<i>U</i> , <i>V</i> , <i>W</i>)	0.128(9), -0.078(7), 0.032(1)	
Orientação preferencial	0.669(2)	
Parâmetros de assimetria (< 45° 2θ)	0.069(7), 0.034(1)	
Figuras de mérito (convencional: excluindo a linha de base)		
Para os pontos com contribuição de Bragg	<i>R</i> _P = 13.5, <i>R</i> _{wp} = 17.0, <i>R</i> _{exp} = 7.06, χ²= 5.81	
Factores de confiança estrutural	<i>R</i> _B = 7.64, <i>R</i> _F = 4.07	

Tabela AIII.2 – Coordenadas atômicas e parâmetros de deslocamento isotrópico ou equivalente para Eu-AV-20.

Nome	X	Y	Z	U _{eq} (Å ²)	Posição de Wyckoff	Ocupação
Eu1	0.8239(9)	0.4512(8)	0.20533(6)	0.018(1)	4b	1
Na1	0.313(1)	0.938(1)	0.2061(2)	0.035(1)	4b	0.86
Eu2						0.14
Si1	0.8669(9)	0.9998(8)	0.1544(2)	0.005(1)	4b	1
Si2	0.664(1)	0.608(1)	0.0722(3)	0.005(1)	4b	1
Si3	0.2833(8)	0.3929(8)	0.1557(2)	0.005(1)	4b	1
Na2	0.347(2)	0.674(3)	0	0.690(1)	2a	0.44
Ow3						0.56
K	0.103(2)	0.099(2)	0	0.076(1)	2a	1
O1	0.423(2)	0.544(3)	0.1011(5)	0.026(1)	4b	1
O2	0.092(2)	0.177(2)	0.1301(3)	0.026(1)	4b	1
O3	0.442(2)	0.345(2)	0.2010(3)	0.026(1)	4b	1
O4	0.204(1)	0.539(1)	0.1979(3)	0.026(1)	4b	1
O5	0.655(4)	0.576(6)	0	0.026(1)	2a	1
O6	0.772(5)	0.455(4)	0.0983(3)	0.026(1)	4b	1
O7	0.805(3)	0.858(2)	0.0934(3)	0.026(1)	4b	1
O8	0.712(1)	0.071(1)	0.1954(3)	0.026(1)	4b	1
O9	0.914(2)	0.824(2)	0.1927(4)	0.026(1)	4b	1
Ow1	0.964(2)	0.443(2)	0	0.217(6)	2a	1
Ow2	0.274(8)	0.879(6)	0.0812(5)	0.217(6)	4b	1

Tabela AIII.3 – Comprimentos de ligação seleccionados para Eu-AV-20.

Ligação	Distância (Å)	Ligação	Distância (Å)	Ligação	Distância (Å)
Eu1-O3	2.411(14)	Si1-O2	1.614(14)	Na2-O1	2.545(15)
Eu1-O3	2.447(10)	Si1-O7	1.619(10)	Na2-O1	2.545(15)
Eu1-O4	2.419(12)	Si1-O8	1.611(10)	Na2-O5	2.455(37)
Eu1-O4	2.462(9)	Si1-O9	1.603(12)	Na2-Ow1	2.443(23)
Eu1-O6	2.407(9)			Na2-Ow2	2.452(34)
Eu1-O8	2.396(9)	Si2-O1	1.654(16)	Na2-Ow2	2.452(34)
Eu1-O9	2.377(11)	Si2-O5	1.618(8)		
		Si2-O6	1.615(31)	K-O2	2.946(8)
Na1-O3	2.546(14)	Si2-O7	1.646(13)	K-O2	2.946(8)
Na1-O4	2.515(11)			K-O7	2.905(15)
Na1-O8	2.510(12)	Si3-O1	1.626(16)	K-O7	2.905(15)
Na1-O8	2.568(10)	Si3-O2	1.622(14)	K-Ow1	2.865(20)
Na1-O9	2.530(17)	Si3-O3	1.607(12)	K-Ow2	2.882(40)
Na1-O9	2.562(12)	Si3-O4	1.615(10)	K-Ow2	2.882(40)
Na1-Ow2	2.802(14)				

Tabela AIII.4 – Ângulos de ligação seleccionados para Eu-AV-20

Ligação	Ângulo (°)	Ligação	Ângulo (°)	Ligação	Ângulo (°)
O3-Eu1-O3	113.0(7)	O2-Si1-O7	96.0(11)	O1-Na2-O1	124.0(8)
O3-Eu1-O4	173.1(9)	O2-Si1-O8	120.5(11)	O1-Na2-O5	65.6(11)
O3-Eu1-O4	71.4(5)	O2-Si1-O9	108.4(11)	O1-Na2-Ow1	95.3(9)
O3-Eu1-O6	79.6(9)	O7-Si1-O8	127.5(10)	O1-Na2-Ow2	70.4(16)
O3-Eu1-O8	80.8(6)	O7-Si1-O9	94.7(9)	O1-Na2-Ow2	164.8(17)
O3-Eu1-O9	95.5(7)	O8-Si1-O9	106.2(10)	O1-Na2-O5	65.6(11)
O3-Eu1-O4	71.5(5)			O1-Na2-Ow1	95.3(9)
O3-Eu1-O4	60.7(5)	O1-Si2-O5	111.8(14)	O1-Na2-Ow2	164.8(17)
O3-Eu1-O6	155.7(8)	O1-Si2-O6	111.2(25)	O1-Na2-Ow2	70.4(16)
O3-Eu1-O8	75.9(5)	O1-Si2-O7	105.1(15)	O5-Na2-Ow1	129.6(19)
O3-Eu1-O9	116.4(7)	O5-Si2-O6	105.8(19)	O5-Na2-Ow2	123.3(26)
O4-Eu1-O4	115.5(6)	O5-Si2-O7	113.3(16)	O5-Na2-Ow2	123.3(26)
O4-Eu1-O6	94.4(11)	O6-Si2-O7	109.7(21)	Ow1-Na2-Ow2	87.4(15)
O4-Eu1-O8	95.7(5)			Ow1-Na2-Ow2	87.4(15)
O4-Eu1-O9	86.7(7)	O1-Si3-O2	111.2(15)	Ow2-Na2-Ow2	94.8(13)
O4-Eu1-O6	142.9(6)	O1-Si3-O3	109.1(12)		
O4-Eu1-O8	110.7(5)	O1-Si3-O4	107.5(11)	O2-K-O2	157.9(5)
O4-Eu1-O9	79.1(5)	O2-Si3-O3	113.2(12)	O2-K-O7	48.5(4)
O6-Eu1-O8	86.3(8)	O2-Si3-O4	114.5(10)	O2-K-O7	137.8(6)
O6-Eu1-O9	81.3(8)	O3-Si3-O4	100.7(10)	O2-K-Ow1	79.2(6)
O8-Eu1-O9	167.5(7)			O2-K-Ow2	61.6(13)
		Si2-O1-Si3	136.1(10)	O2-K-Ow2	138.9(13)
O3-Na1-O4	172.8(8)	Si1-O2-Si3	137.0(9)	O2-K-O7	137.8(6)
O3-Na1-O8	76.1(6)	Eu1-O3-Eu1	108.9(5)	O2-K-O7	48.5(4)
O3-Na1-O8	71.2(5)	Eu1-O3-Si3	134.5(7)	O2-K-Ow1	79.2(6)
O3-Na1-O9	100.3(8)	Eu1-O3-Na1	100.3(6)	O2-K-Ow2	138.9(13)
O3-Na1-O9	110.6(7)	Eu1-O4-Eu1	108.1(5)	O2-K-Ow2	61.6(13)
O3-Na1-Ow2	94.7(11)	Eu1-O4-Si3	118.9(6)	O7-K-O7	91.3(5)
O4-Na1-O8	100.6(5)	Eu1-O4-Na1	94.6(5)	O7-K-Ow1	94.3(7)
O4-Na1-O8	116.0(5)	Si2-O5-Si2	165.9(7)	O7-K-Ow2	66.3(15)
O4-Na1-O9	81.4(7)	Eu1-O6-Si2	117.9(12)	O7-K-Ow2	119.6(16)
O4-Na1-O9	74.7(5)	Si1-O7-Si2	139.3(8)	O7-K-Ow1	94.3(7)
O4-Na1-Ow2	78.7(9)	Eu1-O8-Si1	114.7(5)	O7-K-Ow2	119.6(16)
O8-Na1-O8	111.2(6)	Eu1-O8-Na1	101.7(5)	O7-K-Ow2	66.3(15)
O8-Na1-O9	167.4(9)	Na1-O8-Na1	101.5(5)	Ow1-K-Ow2	139.9(20)
O8-Na1-O9	78.8(5)	Eu1-O9-Si1	144.7(7)	Ow1-K-Ow2	139.9(20)
O8-Na1-Ow2	89.0(13)	Eu1-O9-Na1	103.6(5)	Ow2-K-Ow2	77.6(12)
O8-Na1-O9	78.3(6)	Na1-O9-Na1	101.2(6)		
O8-Na1-O9	60.1(5)				
O8-Na1-Ow2	150.7(9)				
O9-Na1-O9	113.6(8)				
O9-Na1-Ow2	79.2(12)				
O9-Na1-Ow2	148.0(9)				

Apêndice IV – Dados do refinamento estrutural do Eu-AV-21

Tabela AIV.1 – Dados cristalográficos e refinamento estrutural para Eu-AV-21.

Fórmula	H ₄ EuNa ₃ O ₁₇ Si ₆
Massa molecular	665.50
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	<i>P</i> 2
<i>a</i> /Å	7.1187(14)
<i>b</i> /Å	7.3495(15)
<i>c</i> /Å	15.260(3)
β °	90.00(3)°
Volume/Å ³	798.4(3)
<i>Z</i>	2
Densidade/g cm ⁻³	2.768
μ (Mo-K α)/mm ⁻¹	4.550
F(000)	640
Tamanho do cristal/mm	0.12×0.05×0.02
Tipo de cristais	Blocos incolores
Gama de θ	3.85 a 24.97
Gamas dos índices de Miller	$-7 \leq h \leq 8$; $-8 \leq k \leq 8$; $-17 \leq l \leq 18$
Reflexões colectadas	7354
Reflexões independentes	2561 ($R_{\text{int}} = 0.0679$)
Finalização para $\theta = 24.97^\circ$	99.2%
Qualidade do ajuste em F^2	1.021
Índices de R [$I > 2\sigma(I)$] ($R1$)	$R1 = 0.1045$ $WR1 = 0.2585$
Índices R finais (todos os dados) ($R2$)	$R2 = 0.1255$ $wR2 = 0.2740$
Intensidades dos picos correspondentes ao excesso e deficiência de densidade electrónica	4.064 e -2.155 eÅ ⁻³

Tabela AIV.2 – Coordenadas atômicas e parâmetros de deslocamento isotrópico ou equivalente para Eu-AV-21.

Nome	<i>X</i>	<i>Y</i>	<i>Z</i>	$U_{eq} (\text{\AA}^2)$	Posição de Wyckoff
Eu1	0.50	-0.0519(4)	0.50	0.037(1)	1d
Eu2	0.50	0.4401(4)	1.00	0.037(1)	1c
Si1	0.2270(17)	0.2385(13)	0.6519(6)	0.23(2)	2e
Si2	0.2267(16)	0.1493(14)	0.8519(6)	0.041(3)	2e
Si3	0.2307(11)	0.7272(11)	0.8452(5)	0.011(1)	2e
Si4	-0.0572(10)	0.4392(18)	0.9008(6)	0.041(2)	2e
Si5	0.2324(10)	-0.3393(11)	0.6524(5)	0.23(2)	2e
Si6	-0.0589(10)	-0.0488(18)	0.6004(6)	0.011(1)	2e
Na1	0.50	-0.044(3)	1.00	0.017(3)	1c
Na2	0.50	0.429(3)	38018.00	0.018(3)	1d
Na3	0.667(3)	0.678(3)	0.7139(14)	0.090(6)	2e
Na4	0.658(3)	0.191(4)	0.7982(15)	0.101(6)	2e
O1	0.397(3)	0.186(3)	0.5842(12)	0.021(4)	2e
O2	0.334(3)	0.191(4)	0.7513(14)	0.032(5)	2e
O3	0.022(3)	0.131(3)	0.6442(14)	0.021(5)	2e
O4	0.164(2)	0.449(4)	0.6482(10)	0.028(3)	2e
O5	0.027(3)	0.258(3)	0.8622(14)	0.019(5)	2e
O6	0.168(2)	-0.070(3)	0.8516(9)	0.024(3)	2e
O7	0.400(3)	0.206(3)	0.9154(14)	0.030(5)	2e
O8	0.366(3)	0.684(3)	0.9231(12)	0.019(4)	2e
O9	0.298(2)	0.690(3)	0.7478(11)	0.014(4)	2e
O10	0.043(4)	0.609(3)	0.8488(16)	0.035(6)	2e
O11	0.363(3)	-0.297(3)	0.5760(14)	0.030(5)	2e
O12	0.050(4)	-0.223(3)	0.6422(17)	0.034(6)	2e
O13	0.00	0.36(2)	1.00	0.18(3)	1a
O14	-0.263(5)	0.439(10)	0.905(3)	0.124(12)	2e
O15	-0.276(4)	-0.052(8)	0.6282(19)	0.093(8)	2e
O16	0.00	-0.068(13)	0.50	0.17(2)	1b
O17	0.261(7)	-0.082(11)	1.124(3)	0.18(2)	2e
O18	0.285(6)	0.370(6)	0.361(3)	0.125(15)	2e

Tabela AIV.3 – Distâncias de ligação (Å), ângulos (°) e pontes de hidrogénio (distâncias em Å) seleccionadas para Eu-AV-21.^a

Eu1–O1	2.29(2)	Eu2–O7	2.27(2)
Eu1–O11	2.36(2)	Eu2–O8	2.34(2)
Eu1–O15	2.53(3)	Eu2–O14	2.23(4)
O1–Eu1–O1	80.5(10)	O7–Eu2–O7	81.1(12)
O1–Eu1–O11	100.1(5)	O7–Eu2–O8	99.6(5)
O1–Eu1–O11	173.3(8)	O7–Eu2–O8	173.3(8)
O1–Eu1–O15	76.6(12)	O8–Eu2–O8	80.4(10)
O1–Eu1–O15	103.5(12)	O14–Eu2–O7	82.2(17)
O11–Eu1–O11	80.1(11)	O14–Eu2–O7	97.5(17)
O11–Eu1–O15	83.1(12)	O14–Eu2–O8	89.2(16)
O11–Eu1–O15	96.9(12)	O14–Eu2–O8	91.1(17)
Na1...O17	2.57(5)	Na4...O17	2.40(8)
Na2...O18	2.65(4)	Na4...O18	2.80(5)
Na3...O18	2.56(5)		
O17...O6	3.00(8)	O18...O1	2.77(6)
O17...O10	3.06(9)	O18...O3	2.76(5)

Apêndice V – Dados do refinamento estrutural do $\text{Na}_3\text{ErSi}_3\text{O}_9$

Tabela AV.1 – Coordenadas atômicas e parâmetros de deslocamento isotrópico ou equivalente para $\text{Na}_3\text{ErSi}_3\text{O}_9$.

átomo	<i>X</i>	<i>Y</i>	<i>Z</i>	$U_{\text{iso}}(\text{\AA}^2)$
Er1	0.3817(7)	0.3759(7)	0.3680(8)	0.0180(9)
Er2	0.1236(8)	0.1367(7)	0.1202(7)	0.0180(9)
Er3	0.3806(8)	0.1126(6)	0.8626(7)	0.0180(9)
Er4	0.1332(7)	0.3857(7)	0.6226(8)	0.0180(9)
Si1	0.4613(12)	0.4717(15)	0.7536(13)	0.007(3)
Si2	0.4772(13)	0.2560(13)	0.0263(14)	0.007(3)
Si3	0.2309(13)	0.4761(14)	0.0053(14)	0.007(3)
Si4	0.0343(13)	0.0274(14)	0.7758(14)	0.007(3)
Si5	0.4844(15)	0.2789(14)	0.7064(17)	0.007(3)
Si6	0.2346(15)	0.4758(13)	0.2199(13)	0.007(3)
Si7	0.2822(14)	0.0152(12)	0.2302(14)	0.007(3)
Si8	0.2869(13)	0.2865(14)	0.9874(13)	0.007(3)
Si9	0.4873(13)	0.2538(14)	0.5283(14)	0.007(3)
Si10	0.2265(14)	0.0293(16)	0.5286(12)	0.007(3)
Si11	0.0121(14)	0.2341(14)	0.7738(13)	0.007(3)
Si12	0.2809(13)	0.2181(13)	0.5126(14)	0.007(3)
Na1	0.1404(12)	0.3685(12)	0.3929(11)	0.023(4)
Na2	0.1127(13)	0.1684(12)	0.6469(12)	0.023(4)
Na3	0.3768(15)	0.0874(11)	0.6450(11)	0.023(4)
Na4	0.4584(13)	0.4499(13)	0.9965(12)	0.023(4)
Na5	0.1728(11)	0.1016(13)	0.8934(10)	0.023(4)
Na6	0.1190(12)	0.3888(11)	0.8541(11)	0.023(4)
Na7	0.1463(12)	0.1296(12)	0.3441(11)	0.023(4)
Na8	0.0088(13)	-0.0012(12)	0.4814(15)	0.023(4)
Na9	0.1151(12)	0.3391(14)	0.1263(16)	0.023(4)
Na10	0.2926(17)	0.2624(13)	0.1988(16)	0.023(4)
Na11	0.4269(14)	0.1339(12)	0.3911(12)	0.023(4)
Na12	0.2902(12)	0.2747(13)	0.7441(12)	0.023(4)
O1	0.3613(13)	0.4945(15)	0.4592(15)	0.005(3)
O2	0.081(3)	0.2982(15)	0.7323(15)	0.005(3)
O3	0.4274(14)	0.2556(15)	0.2866(14)	0.005(3)

Tabela AV.1 (continuação)

átomo	<i>X</i>	<i>Y</i>	<i>Z</i>	$U_{\text{iso}}(\text{\AA}^2)$
O4	0.4857(15)	0.1652(13)	0.9627(17)	0.005(3)
O5	0.3889(12)	0.1964(17)	0.5316(14)	0.005(3)
O6	0.2744(17)	0.065(3)	0.7700(16)	0.005(3)
O7	0.237(4)	0.379(2)	0.959(4)	0.005(3)
O8	0.2788(16)	0.2198(14)	0.8988(13)	0.005(3)
O9	0.0507(16)	0.313(2)	0.5185(15)	0.005(3)
O10	0.3714(13)	0.0184(14)	0.2947(15)	0.005(3)
O11	0.073(2)	0.2270(17)	0.2346(15)	0.005(3)
O12	0.194(4)	0.033(3)	0.6347(15)	0.005(3)
O13	0.0437(13)	0.2412(16)	0.3800(14)	0.005(3)
O14	0.221(4)	0.456(4)	0.1115(12)	0.005(3)
O15	0.4633(15)	-0.0096(15)	0.8241(13)	0.005(3)
O16	0.3827(13)	0.3148(16)	0.041(3)	0.005(3)
O17	0.464(3)	0.4855(15)	0.300(4)	0.005(3)
O18	0.2236(15)	0.4236(12)	0.7384(15)	0.005(3)
O19	0.237(5)	0.125(2)	0.475(3)	0.005(3)
O20	0.013(4)	0.272(3)	0.8743(15)	0.005(3)
O21	0.4192(16)	0.3704(14)	0.721(4)	0.005(3)
O22	0.4974(15)	0.3471(13)	0.4641(14)	0.005(3)
O23	0.1798(13)	0.4732(15)	0.5070(15)	0.005(3)
O24	0.0181(14)	0.0320(16)	0.1529(13)	0.005(3)
O25	0.1824(19)	0.0218(16)	0.0365(16)	0.005(3)
O26	0.0581(17)	0.1367(13)	0.7925(15)	0.005(3)
O27	0.2379(15)	0.1142(13)	0.2174(15)	0.005(3)
O28	0.135(2)	0.474(4)	0.269(4)	0.005(3)
O29	0.0225(15)	0.4845(14)	0.6427(14)	0.005(3)
O30	0.4307(15)	0.1965(13)	0.7493(15)	0.005(3)
O31	0.0588(13)	0.1728(15)	0.9863(15)	0.005(3)
O32	0.2188(15)	0.2412(16)	0.0570(14)	0.005(3)
O33	0.2562(14)	0.3920(15)	0.2863(14)	0.005(3)
O34	0.2725(15)	0.295(4)	0.441(4)	0.005(3)
O35	0.3371(15)	-0.0073(15)	0.9452(15)	0.005(3)
O36	0.2264(15)	0.2670(15)	0.5946(14)	0.005(3)

Tabela AV.2 – Distâncias inter-atômicas médias seleccionadas (menores do que 3.0 Å) para $\text{Na}_3\text{ErSi}_3\text{O}_9$.

Ligação (NC)	Distância média (Å)	Ligação (NC)	Distância média (Å)
Er(1)-O (6)	2.302	Si(11)-O (4)	1.602
Er(2)-O (6)	2.316	Si(12)-O (4)	1.649
Er(3)-O (6)	2.289		
Er(4)-O (6)	2.287	Na(1)-O (6)	2.430
		Na(1)-O (5)	2.404
Si(1)-O (4)	1.684	Na(1)-O (6)	2.509
Si(2)-O (4)	1.668	Na(1)-O (5)	2.424
Si(3)-O (4)	1.610	Na(1)-O (6)	2.440
Si(4)-O (4)	1.632	Na(1)-O (6)	2.396
Si(5)-O (4)	1.640	Na(1)-O (6)	2.415
Si(6)-O (4)	1.667	Na(1)-O (5)	2.437
Si(7)-O (4)	1.642	Na(1)-O (5)	2.516
Si(8)-O (4)	1.665	Na(1)-O (5)	2.510
Si(9)-O (4)	1.657	Na(1)-O (5)	2.407
Si(10)-O (4)	1.636	Na(1)-O (5)	2.459

Tabela AV.3 – Ângulos de ligação médios seleccionados para $\text{Na}_3\text{ErSi}_3\text{O}_9$.

Ligação	Ângulo médio(°)	Ligação	Ângulo médio(°)
O-Er(1)-O	105.9	O-Si(11)-O	109.1
O-Er(2)-O	104.9	O-Si(12)-O	109.4
O-Er(3)-O	105.9		
O-Er(4)-O	106.1	O-Na(1)-O	102.6
		O-Na(2)-O	105.0
O-Si(1)-O	109.4	O-Na(3)-O	102.0
O-Si(2)-O	108.6	O-Na(4)-O	104.7
O-Si(3)-O	109.2	O-Na(5)-O	102.7
O-Si(4)-O	109.3	O-Na(6)-O	103.0
O-Si(5)-O	108.8	O-Na(7)-O	102.3
O-Si(6)-O	108.5	O-Na(8)-O	107.6
O-Si(7)-O	109.3	O-Na(9)-O	104.8
O-Si(8)-O	109.1	O-Na(10)-O	104.8
O-Si(9)-O	108.3	O-Na(11)-O	104.1
O-Si(10)-O	109.4	O-Na(12)-O	102.9